

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-38656

(43)公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 G 5/06識別記号
3 1 2
3 7 0
1 0 1
1 0 4F I
G 0 3 G 5/06 3 1 2
3 7 0
5/05 1 0 1
1 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 41 頁)

(21)出願番号 特願平9-190236

(22)出願日 平成9年(1997) 7月15日

(31)優先権主張番号 特願平8-187932

(32)優先日 平8(1996) 7月17日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平9-129039

(32)優先日 平9(1997) 5月19日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 山田 渉

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 額田 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 岩崎 真宏

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

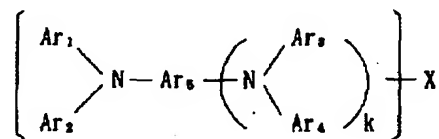
(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 溶解性、成膜性、相溶性に優れた化合物を用い、強固な膜を形成させ、機械的強度の向上した、高感度で環境安定性に優れた電子写真感光体を提供する。

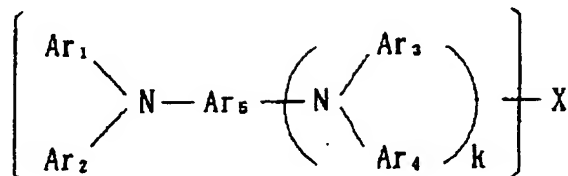
【解決手段】 複数の層で形成された電子写真感光体において、その1層が下記一般式(I)で表される化合物を1種以上含有する。この層は、さらにフッ素含有化合物の1種以上を含有してもよい。下記式中、Ar₁~Ar₄はそれぞれ独立にアリール基を示し、Ar₅はアリール基又はアリーレン基を示す。Xは-Y-SiR₁(3-a)(OR₂)_aで示される置換基を示し、ここで、R₁は水素、アルキル基、アリール基を示し、R₂は水素、アルキル基、トリアルキルシリル基を示し、aは1~3の整数を示し、Yは2価の基を示す。但し、Yはヘテロ原子に直接結合した水素原子を有する2価の基、例えば、-CONH-、-NH-等を含まない。kは0又は1を示す。

一般式(I)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数の層で形成された電子写真感光体において、前記複数の層の少なくとも 1 層が下記一般式 (I)



式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ はそれぞれ独立に置換又は未置換のアリール基を示し、 Ar_5 は置換若しくは未置換のアリール基又はアリーレン基を示す。 X は、 $-\text{Y}-\text{SiR}_1(3-a)(\text{OR}_2)_a$ で示される置換基を示し、ここで、 R_1 は水素、アルキル基、置換又は未置換のアリール基を示し、 R_2 は水素、アルキル基、トリアルキルシリル基を示し、 a は 1~3 の整数を示し、 Y は 2 価の基を示す。但し、 Y はヘテロ原子に直接結合した水素原子を有する 2 価の基を含まない。 k は 0 又は 1 を示す。 X は k が 0 のとき、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_5 のいずれか 1~3 個に結合し、 k が 1 のとき、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_5$ のいずれか 1~4 個に結合する。

【請求項 2】 前記一般式 (I) で表される化合物を少なくとも 1 種以上含有する層が、さらに、フッ素含有化合物の少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 前記一般式 (I) において、 Y が、 $-(\text{CH}_2)_x-$ 、 $-(\text{C}_x'\text{H}_{2x'}-2)-$ 、 $-(\text{C}_x'\text{H}_{2x'-4})-$ 、置換又は未置換のアリーレン基、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 及び $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ を少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。但し、 x は 1~15 の整数、 x' 及び x'' はそれぞれ 2 から 15 の整数である。

【請求項 4】 前記フッ素含有化合物がフッ素含有シランカップリング剤であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記一般式 (I) で表される化合物を少なくとも 1 種以上含有する層が、さらに、前記一般式 (I) で表される化合物と相溶可能な材料を少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記一般式 (I) で表される化合物と相溶可能な材料が絶縁性のポリマーであることを特徴とする請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 前記一般式 (I) で表される化合物を少なくとも 1 種以上含有する層を構成する全ての材料が、互いに相溶可能な材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 前記一般式 (I) で表される化合物を少

(I) で表される化合物を少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 1】

なくとも 1 種以上含有する層を構成する全ての材料が、 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 結合を形成し得る材料であることを特徴とする請求項 7 に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】 前記一般式 (I) で表される化合物を硬化させたことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】 前記一般式 (I) で表される化合物を硬化させる手段として硬化触媒を用いることを特徴とする請求項 9 に記載の電子写真感光体。

【請求項 11】 前記硬化触媒が酸性化合物であることを特徴とする請求項 10 に記載の電子写真感光体。

【請求項 12】 前記一般式 (I) で表される化合物を含有する層が最表面に形成されたことを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 13】 電荷発生材料としてハロゲン化ガリウムフタロシアニン結晶、ハロゲン化スズフタロシアニン結晶、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶及びオキシチタニルフタロシアニン結晶を少なくとも 1 種以上含有する層をさらに備えたことを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な化合物を用いた電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子写真感光体の電荷輸送層を形成する材料としては、ポリビニルカルbazol (PVK) 等のように、電荷輸送成分を主鎖に含む電荷輸送性ポリマーと、トリアルールアミン等のような電荷輸送性の低分子化合物をバインダーポリマー中に分散させた低分子分散系のものがよく知られている。このうち、低分子分散系のものが、材料の多様性があり、高機能のものが得られやすいことから、電子写真感光体では主流になっている。

【0003】 電子写真感光体に関しては、近年、有機感光体の高性能化に伴い、これが高速の複写機やプリンターにも使用されるようになってきたが、有機感光体を高速の複写機やプリンターに用いる場合、必ずしも現在の性能では十分でなく、特にさらなる長寿命化が切望され

ている。この有機感光体の寿命を決定する重要な因子の一つが表面層の磨耗である。現在の有機感光体では、電荷発生層の上に電荷輸送層を積層したいわゆる積層型のものが主流となっており、電荷輸送層が表面層となる場合が多い。そして、現在の主流である低分子分散系電荷輸送層では、電気的な特性に関しては十分に満足できる性能のものが得られつつあるが、低分子化合物がバインダーポリマー中に分散されるため、バインダーポリマー本来の機械的な性能が低下してしまい、磨耗に関しては本質的に弱いという欠点があった。

【0004】上記の欠点を改善するため、現在までに多くの方法が試みられており、その一つとして、電荷輸送材料のポリマー化についての研究が盛んにされている。例えば、米国特許第 4,806,443号明細書には、特定のジヒドロキシアリアルアミンとビスクロロホルメートとの重合によるポリカーボネートが開示されており、米国特許第 4,806,444号明細書には特定のジヒドロキシアリアルアミンとホスゲンとの重合によるポリカーボネートが開示されている。また、米国特許第 4,801,517号明細書にはビスヒドロキシアルキルアリアルアミンとビスクロロホルメート又はホスゲンとの重合によるポリカーボネートが開示されており、米国特許第 4,937,165号明細書及び米国特許第 4,959,288号明細書には、特定のジヒドロキシアリアルアミン若しくはビスヒドロキシアルキルアリアルアミンとビスクロロホルメートとの重合によるポリカーボネート、又は、特定のジヒドロキシアリアルアミン若しくはビスヒドロキシアルキルアリアルアミンとビスアシルハライドとの重合によるポリエステルが開示されている。さらに、米国特許第 5,034,296号明細書には、特定のフルオレン骨格を有するアリアルアミンのポリカーボネート又はポリエステルが開示され、また、米国特許第 4,983,482号明細書には、ポリウレタンが開示されている。さらにまた、特公昭 59-28903号公報には、特定のビスチルビスアリアルアミンを主鎖としたポリエステルが開示されている。また、特開昭 61-20953号公報、特開平 1-134456号公報、特開平 1-134457号公報、特開平 1-134462号公報、特開平 4-133065号公報及び特開平 4-133066号公報等には、ヒドラゾンや、トリアリアルアミン等の電荷輸送性の置換基をペンダントとしたポリマー及びそれを用いた電子写真感光体も提案されている。しかし、上記の高分子電荷輸送材料は感度、残留電位等の点で十分でなく、電子写真感光体としての耐久性も十分でない。

【0005】また、低分子電荷輸送材をバインダーポリマー又はポリマー前駆体中に分散し、その後バインダーポリマー又はポリマー前駆体を反応硬化させる方法が提案されている。例えば、特開昭 56-48637号公報及び特開昭 56-42863号公報にはアクリル系ポリ

マーを用いる例が、特公平 5-47104号公報、特公昭 60-22347号公報及び特公平 7-120051号公報にはシリコン系ポリマー又はポリマー前駆体を用いる例がそれぞれ示されている。しかし、電子写真感光体としての十分な特性を得るためには、低分子電荷輸送材料の濃度を 30~50%と高くする必要があるため、バインダーの硬化反応が十分に進まず、バインダーポリマー間から低分子電荷輸送材が抜け出し、磨耗してしまうため、問題の解決には至っていない。

【0006】また、電子写真感光体表面の潤滑性を高めるために、特開昭 57-5050号公報、特開昭 61-219049号公報及び特開昭 62-205357号公報には、シリコン含有ポリマーを添加する例が、特開昭 50-23231号公報、特開昭 61-116362号公報、特開昭 61-204633号公報及び特開昭 61-270768号公報には、フッ素含有ポリマーを添加する例が、特開昭 63-65449号公報には、シリコンポリマー微粒子を添加する例が、特開平 2-144550号公報にはフッ素ポリマー微粒子を添加する例がそれぞれ提案されているが、いずれも電荷輸送材料又はバインダーポリマーとの相溶性が悪く、感光層中で層分離を起こし、不透明な膜になり電気特性を悪化させてしまう。

【0007】また、感光層に強固な樹脂の微粒子を添加するような方法が提案されている。例えば、特開昭 60-177349号公報には、メラミン樹脂微粒子を添加する例が示されているが、この方法も電荷輸送材又はバインダーポリマーとの相溶性が悪く、感光層中で層分離を起こし、不透明な膜になり電気特性を悪化させてしまう。

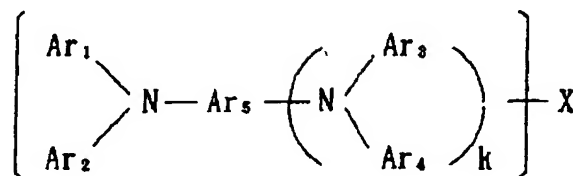
【0008】また、電子写真感光体表面を保護するために、特開昭 56-38055号公報及び特開昭 60-55355号公報にはイミド系のポリマーを、特開昭 59-185347号公報及び特開昭 61-217052号公報にはメラミン系のポリマーを、特開昭 59-46652号公報にはアクリル、メラミン系のポリマーを、「Proceedings of IS&T's Eleventh International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies」の 57~59頁及び特開平 8-15886号公報にはゾルゲル法によるシロキサン系のポリマーを、さらに、特開平 7-333881号公報にはプラズマ CVD による無機質薄膜を表面保護層に用いた方法が提案されている。しかし、上記の表面保護層の多くは、残留電位を上昇させる等の欠点がある。「Proceedings of IS&T's Eleventh International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies」の 57~59頁に記

載のゾルゲル法を用いた方法は、残留電位、強度等で有利であることが示されているが、使用した化合物の具体的な構造については全く示されていない。

【0009】更に、同様なゾルゲル法を用いる方法として、上記のゾルゲル法の材料の一つに電荷輸送能を持たせる方法が特開平3-191358号公報に提案されている。ここで開示されている化合物はウレタン結合を用いるもののみであり、この化合物を用いると確かに電荷輸送層としての強度は増すが、水素結合を形成しやすく、大気中の水分を吸着しやすいヘテロ原子に直接結合した水素原子有するため、放電生成物や湿気の影響を受けやすく、多数回の繰り返し使用や高温高湿下での使用において画像流れを起こしやすく長期に渡って安定な画像を得ることは難しい。また、近年になりトリフェニルアミン骨格に炭素-炭素の重合性2重結合を持つ電荷移動性単量体を単独、若しくはバンダーポリマーに添加して、光又は熱によって重合させることにより強固な膜を形成させる方法が特開平7-72640号公報に提案されているが、重合部位が一つしかないため、架橋密度が上がらず、電子写真感光体としての十分な耐久性は得られていない。

【0010】

一般式(I)



【0014】式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ はそれぞれ独立に置換又は未置換のアリール基を示し、 Ar_5 は置換若しくは未置換のアリール基又はアリーレン基を示す。 X は、 $-\text{Y}-\text{SiR}_1(3-a)(\text{OR}_2)_a$ で示される置換基を示し、 R_1 は水素、アルキル基、置換又は未置換のアリール基を示し、 R_2 は水素、アルキル基、トリアルキルシリル基を示し、 a は1～3の整数を示し、 Y は2価の基を示す。但し、 Y はヘテロ原子に直接結合した水素原子を有する2価の基を含まない。 k は0又は1を示す。ここで X は k が0のとき、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_5 のいずれか1～2個に結合し、 k が1のとき、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_5$ のいずれか1～4個に結合する。

【0015】また、本発明の電子写真感光体の別の態様

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、溶解性、成膜性、相溶性に優れた化合物を用い、強固な膜を形成させ、機械的強度の向上した、高感度で環境安定性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題に対し鋭意検討した結果、複数の層で形成された電子写真感光体において、前記複数の層の少なくとも1層が特定のシラン化合物を含有することにより、溶解性、成膜性に優れた電子写真感光体を提供することが可能であることを見だし、特にヘテロ原子に直接結合した水素原子を持たないシラン化合物を用いた場合に大気中の水分を吸着しにくいと、放電生成物や湿度の影響を受けにくく環境安定性の優れた電子写真感光体を提供することが可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明は、複数の層で形成された電子写真感光体において、前記複数の層の少なくとも1層が下記一般式(I)で表される化合物を少なくとも1種以上含有することを特徴とする。

【0013】

【化2】

は、前記一般式(I)で表される化合物を少なくとも1種以上含有する層に、さらに、フッ素含有シランカップリング剤等のフッ素含有化合物を含有することを特徴とする。

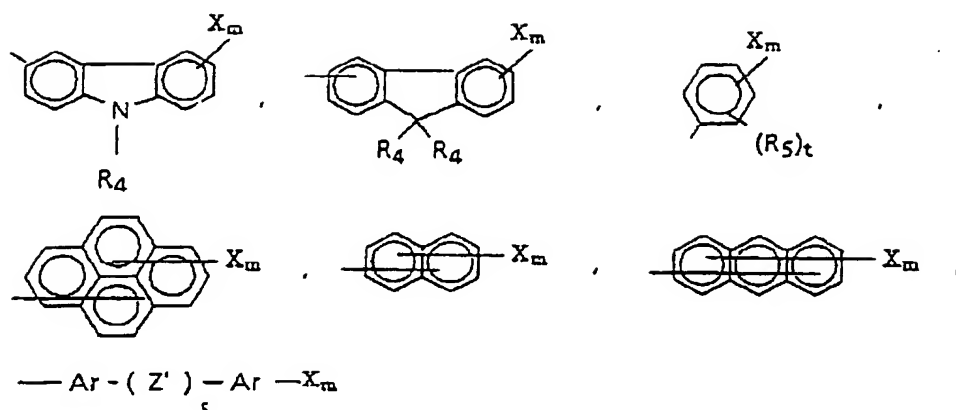
【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【0017】本発明のシラン化合物は前記一般式(I)で表される。式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ はそれぞれ独立に置換又は未置換のアリール基を示し、具体的には、以下のものが挙げられる。

【0018】

【化3】

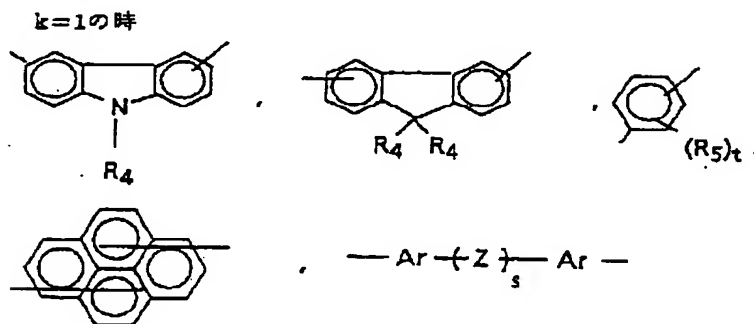
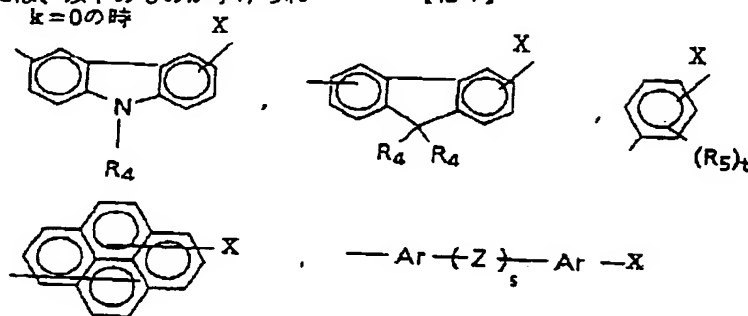


【0019】また、一般式(1)中、 k は0又は1を示し、 Ar_5 は置換若しくは未置換のアリール基又はアリーレン基を示し、具体的には、以下のものが挙げられ

る。

【0020】

【化4】



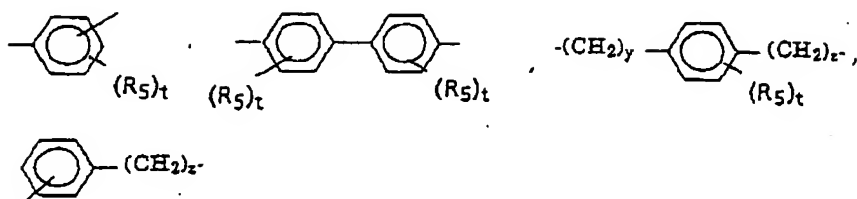
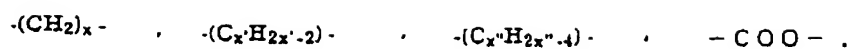
【0021】ここで、 X は $-\text{Y}-\text{Si}(\text{R}_1)_{3-a}(\text{OR}_2)_a$ を示す。 R_1 は水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~4のアルキル基若しくは炭素数1~4のアルコキシ基で置換された置換又は未置換のアリール基を示し、 R_2 は水素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルキル基で置換されたトリアルキルシリル基を示す。 Y は2価の基を示し、好ましくは、 $-(\text{CH}_2)_x-$ 、 $-(\text{C}_x'\text{H}_{2x'-2})-$ 、 $-(\text{C}_x''\text{H}_{2x''-4})-$ 、置換又は未置換のアリーレン基、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 及び $-\text{COO}-$ を少なくとも1種以上含有するもの、又は、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{Y}'-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Y}'-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}'-$ 、で表されるもの

であり、ここで Y' は $-(\text{CH}_2)_x-$ 、 $-(\text{C}_x'\text{H}_{2x'-2})-$ 、 $-(\text{C}_x''\text{H}_{2x''-4})-$ 、置換又は未置換のアリーレン基、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 及び $-\text{COO}-$ を少なくとも1種以上含有する2価の基を表す。但し、 Y はヘテロ原子に直接結合した水素原子を有する2価の基、例えば、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 等を含まない。また、 x は1~15の整数、 x' 及び x'' はそれぞれ2から15の整数である。

【0022】 Y として具体的には、以下のものが挙げられる。

【0023】

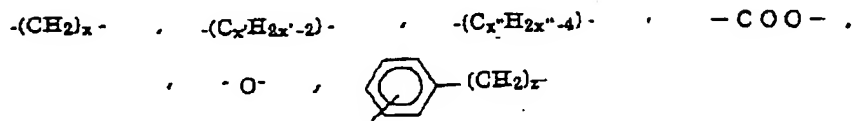
【化5】



【0024】この中では、特に以下のものが好ましい。

【化6】

【0025】

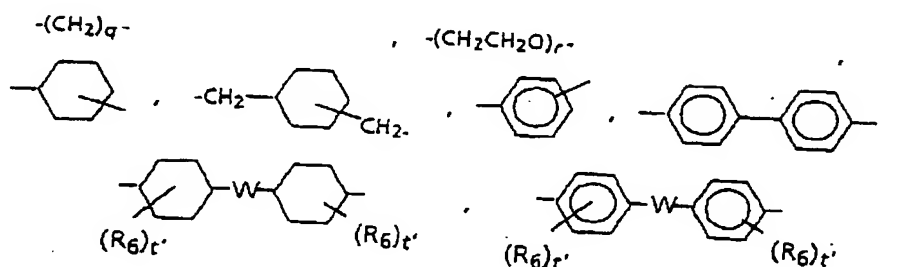
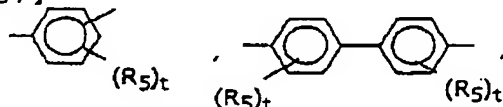


【0026】上記の $Ar_1 \sim Ar_5$ のうち1~4個は、 X 、即ち、 $-Y-SiR_1(3-a)(OR_2)_a$ で示される置換基を有していることが必要であり、ここで k が0のとき、 X は Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_5 のいずれか1~3個に結合し、 k が1のときは、 $Ar_1 \sim Ar_5$ のいずれか1~4個に結合する。

【0027】また、 Ar は以下の基から選択される。

【0028】

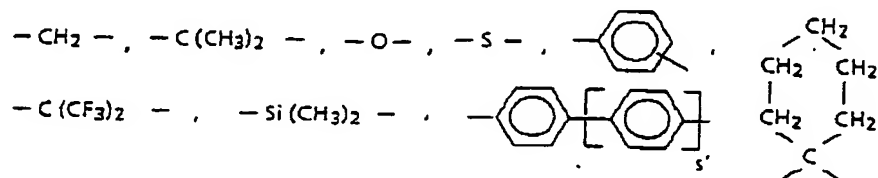
【化7】



【0033】さらに、 W は以下の基から選択される。

【化10】

【0034】

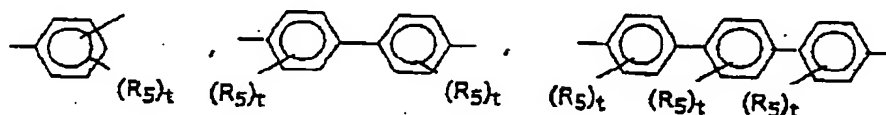
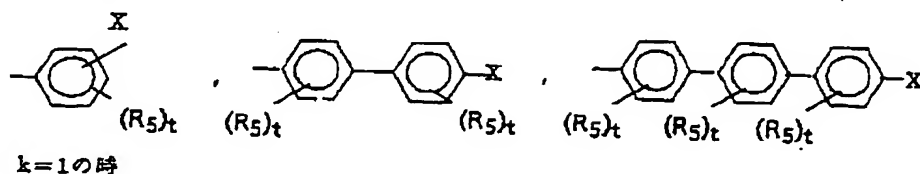


【0035】また、 R_4 は水素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルキル基若しくは炭素数1~4のアルコキシ基で置換された置換又は未置換のフェニル基、炭素数7~10のアラルキル基から選択される。さ

らに、 R_5 は水素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子から選択される。また、 R_6 は水素、炭素数1~4のアルキル基から選択される。 m 及び s はそれぞれ0又は1を示し、 t 及び a

はそれぞれ1~3の整数を示し、y及びzはそれぞれ1~5の整数を示す。また、xは1~15の整数を示し、x'及びx''はそれぞれ2~15の整数を示す。さらに、s'は0~3の整数を示し、t'は1又は2の整数を示し、q及びrはそれぞれ1~10の整数を示す。

【0036】また、Ar₁~Ar₅のうち少なくとも1
k=0の時



【0039】一般式(I)のシラン化合物の具体例を表1~13に示す。下記表において、Xの付加位置はそれぞれのAr₁~Ar₅の欄に示し、そこに付加するXの

つは2つ以上の共役した芳香族を有するものが光酸化に対して安定であり好ましい。

【0037】なお、Ar₅は以下のものがより好ましい。

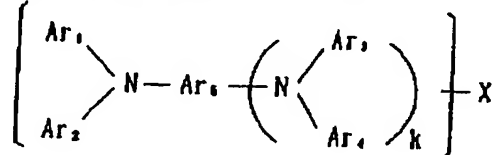
【0038】

【化11】

具体例をXの欄に示してある。

【0040】

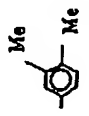


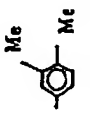


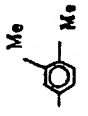


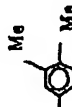

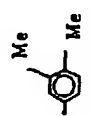


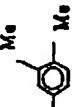

【表1】



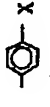



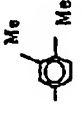


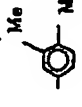
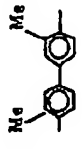
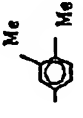


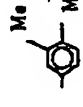

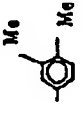


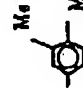
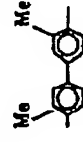


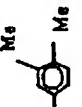


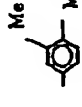
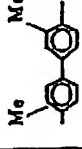
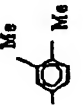


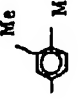

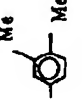


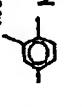
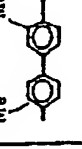
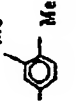


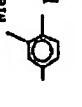
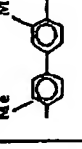
化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
1	0			—	—		-CH=CH-(CH ₂) ₂ -Si(OMe) ₃
2	0			—	—		-CH=CH-(CH ₂) ₂ -Si(OEt) ₃
3	0			—	—		-CH=CH-CH ₃ -Si(OMe) ₂ Me
4	0			—	—		-CH=N-(CH ₂) ₂ -Si(OMe) ₃
5	0			—	—		-CH=N-(CH ₂) ₂ -Si(OEt) ₃













【0041】










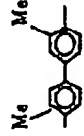




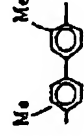




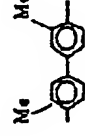
【表2】

化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
6	0			—	—		$-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$
7	0			—	—		$-O-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$
8	1						$-CH=CH-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$
9	1						$-CH=N-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$



















化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
10	0			—	—		$\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OMe)}_3$
11	0			—	—		$\text{-CH=N-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OMe)}_3$
12	1						$\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OMe)}_3$
13	1						$\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OEt)}_3$
14	1						$\text{-CH=CH-CH}_2\text{-Si(OMe)}_2\text{Me}$

化合物	k	Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	Ar5	X
15	1						$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
16	1						$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3$ $-\text{Si}(\text{OEt})_3$
17	1						$-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OMe})_3$
18	1						$-\text{O}(\text{CH}_2)_3$ $-\text{Si}(\text{OEt})_3$

化合物	k	Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	Ar5	X
19	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
20	0			—	—		$-\text{CH}=\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
21	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
22	0			—	—		$-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$





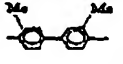




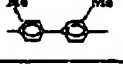




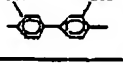




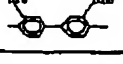




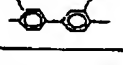




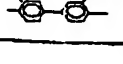
化合物	k	Ar1	Ar2	Ar3	Ar4	Ar5	X
2 3	1						$\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si(OMe)}_3$
2 4	1						$\text{-CH=N-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)}_3$
2 5	1						$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OEt)}_3$
2 6	1						$\text{-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)}_2\text{Me}$

【表 7】

化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
27	0			—	—	 X	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OEt})_3$
28	0			—	—	 X	$-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
29	0			—	—	 X	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$
30	0			—	—	 X	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$
31	0			—	—	 X	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
32	0			—	—	 X	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$








































【0047】

【表8】

化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
33	1		 X	 X			$-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OEt})_3$
34	1		 X	 X			$-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
35	1		 X	 X			$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$
36	1		 X	 X			$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$
37	1		 X	 X			$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
38	1		 X	 X			$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$










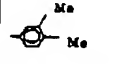
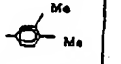
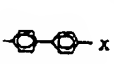
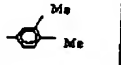
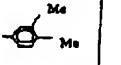
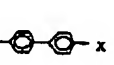
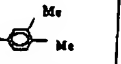

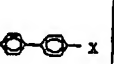
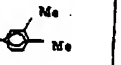

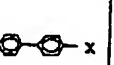












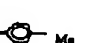


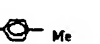


【0048】

【表9】

化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
101	0			—	—		$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
102	0			—	—		$-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
103	0			—	—		$-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
104	0			—	—		$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
105	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
106	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
107	0			—	—		$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
108	0			—	—		$-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
109	0			—	—		$-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
110	0			—	—		$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
111	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
112	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
113	0			—	—		$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$























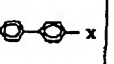
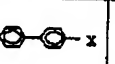

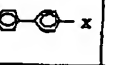
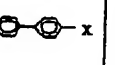












【0049】

【表10】

化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
114	0			—	—		-COO-CH ₂ C ₆ H ₄ - (CH ₂) ₂ Si(OMe) ₂
115	0			—	—		-(CH ₂) ₇ COO- (CH ₂) ₂ Si(OMe) ₂
116	0			—	—		-(CH ₂) ₇ COO- CH ₂ C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₇ - Si(OMe) ₂
117	0			—	—		-COO-(CH ₂) ₂ - Si(OMe) ₂
118	0			—	—		-COO-CH ₂ - C ₆ H ₄ Si(OMe) ₂
119	0			—	—		-COO-(CH ₂) ₂ - Si(OMe) ₂
120	0			—	—		-COO-(CH ₂) ₇ - Si(OMe) ₂
121	0			—	—		-CH ₂ COO-(CH ₂) ₂ - Si(OMe) ₂
122	0			—	—		-(CH ₂) ₇ COO- (CH ₂) ₂ Si(OMe) ₂
123	0			—	—		-(CH ₂) ₇ COO- CH ₂ C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₇ - Si(OMe) ₂
124	0			—	—		-CH ₂ COO- CH ₂ C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₇ - Si(OMe) ₂
125	0			—	—		-(CH ₂) ₂ COO- (CH ₂) ₂ Si(OMe) ₂
126	0			—	—		-(CH ₂) ₂ COO- CH ₂ C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₇ - Si(OMe) ₂
























































【0050】

【表 11】

化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
127	0			—	—		$-\text{CH}_2-\text{COO}-$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
128	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
129	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$
130	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
131	0			—	—		$-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
132	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
133	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
134	0			—	—		$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
135	0			—	—		$-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
136	0			—	—		$-\text{CH}_2-\text{COO}-$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
137	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
138	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
139	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0051】

【表12】

化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
140	0			—	—		$-(CH_2)_7-COO-CH_2C_6H_4-Si(OMe)_3$
141	0			—	—		$-(CH_2)_7-COO-CH_2C_6H_4-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
142	0			—	—		$-(CH_2)_7-COO-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
143	0			—	—		$-(CH_2)_7-COO-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
144	0			—	—		$-(CH_2)_7-COO-CH_2C_6H_4-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
145	1						$-COO-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
146	1						$-COO-CH_2C_6H_4-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
147	1						$-(CH_2)_7-COO-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
148	1						$-(CH_2)_7-COO-CH_2C_6H_4-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
149	1						$-(CH_2)_7-COO-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
150	1						$-(CH_2)_7-COO-CH_2C_6H_4-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
151	1						$-COO-CH_2C_6H_4-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$
152	1						$-(CH_2)_7-COO-(CH_2)_7-Si(OMe)_3$

【0052】

【表 13】

化合物	k	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄	Ar ₅	X
153	1						$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-$ $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$
154	1						$-\text{CH}_2-\text{COO}-$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_7-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
155	1						$-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}-$ $(\text{CH}_2)_7-\text{Si}(\text{OMe})_3$
156	1						$-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}-$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_7-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
157	1						$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_7-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
158	1						$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
159	1						$-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $(\text{CH}_2)_7-\text{Si}(\text{OMe})_3$
160	1						$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_7-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
161	1						$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
162	1						$-\text{COO}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $(\text{CH}_2)_7-\text{Si}(\text{OMe})_3$
163	1						$-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_7-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$
164	1						$-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}-$ $(\text{CH}_2)_7-\text{Si}(\text{OMe})_3$
165	1						$-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}-$ $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_7-$ $\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0053】上記シラン化合物は、導電性基板上に電荷発生層及び電荷輸送層が形成された電子写真感光体や、導電性基板上に電荷発生層及び電荷輸送層が形成され、さらに最表面に表面保護層が形成された電子写真感光体への応用が可能である。例えば、上記一般式(1)で示されたシラン化合物を電荷輸送材料として表面保護層に含有する電子写真感光体を挙げることができる。また、電荷輸送層及び表面保護層の少なくとも1層中に電荷輸送材料として上記一般式(1)で示されるシラン化合物を含み、且つ電荷発生層中に電荷発生材料としてフタロシアニン化合物結晶を含む電子写真感光体を好ましいものとしてあげることができる。さらに好ましいものとして、電荷輸送層中に電荷輸送材料としてヒドラゾン系化合物やスチルベン系化合物等の公知の電荷輸送材料を含み、電荷発生層中に電荷発生材料としてフタロシアニン化合物結晶を含み、且つ表面保護層に上記一般式(1)

のシラン化合物を含む電子写真感光体を挙げることができる。

【0054】また、本発明に用いるフッ素含有化合物としてはフッ素含有ポリマー、フッ素含有シラン化合物、フッ素含有エーテルのような様々な物質を用いることができる。なかでも、フッ素含有エステルは表面潤滑性を高めるとともに、塗布液の貯蔵安定性をも高めるために好ましい。また、フッ素含有アミン、フッ素含有カルボン酸等は一般式(1)で表される化合物どうし、あるいは他のシラン化合物と化学結合を形成させる際の触媒となるため好ましい。また、フッ素含有アルコール、フッ素含有オレフィン等は一般式(1)で表される化合物と化学結合を形成しうるので更に好ましい。また、フッ素含有シランカップリング剤は一般式(1)で表される化合物とより強固な化学結合を形成しうるので特に好ましい。

【0055】以下に、それらのフッ素含有化合物の具体例を挙げる。フッ素含有ポリマーとしては、PTFE（4フッ化エチレン樹脂）、FEP（4フッ化エチレン-6フッ化エチレン共重合樹脂）、PCTFE（3フッ化塩化エチレン樹脂）、PVF（フッ化ビニル樹脂）、PFA（4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂）、PVdF（フッ化ビニリデン樹脂）、ETFE（4フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂）、ECTFE（エチレン-3フッ化塩化エチレン共重合樹脂）等を挙げることができる。

【0056】フッ素含有シラン化合物としては、ビス（ペンタフルオロフェニル）ジメチルシラン、ビス（トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2, 4-テトラヒドロオクチル）テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス（3, 3, 3-トリフルオロプロピリ）テトラメチルジシラザン、ジメチルジフルオロシラン、ジフェニルジフルオロシラン、メチルトリフルオロシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド等が挙げられる。

【0057】フッ素含有エーテルとしては、2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルエーテル、2, 2, 2-トリフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルメチルエーテル、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、ヘキサフルオロイソプロピルメチルエーテル、ヘキサフルオロイソプロピルジフルオロメチルエーテル、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピルメチルエーテル、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエチルエーテル、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルジフルオロメチルエーテル等を挙げることができる。

【0058】フッ素含有エステルとしては、メチルパーフルオロプロピオネート、エチルパーフルオロプロピオネート、メチルパーフルオロブチレート、エチル-5-ヒドロキシオクタフルオロヘプタン酸、エチルパーフルオロオクタン酸、メチルパーフルオロオクタノエート、エチルパーフルオロオクタノエート等を挙げることができる。

【0059】フッ素含有アミンとしては、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロブチルアミン、1, 1-ジヒドロペンタデカフルオロブチルアミン等を挙げることができる。

【0060】フッ素含有カルボン酸としてはトリフルオロ酢酸、パーフルオロプロパン酸、パーフルオロブタン酸、パーフルオロペンタン酸、パーフルオロヘキサン酸、パーフルオロヘプタン酸、パーフルオロオクタン酸、パーフルオロノナン酸、パーフルオロデカン酸、パーフルオロウンデカン酸、パーフルオロウンデカン酸、等を挙げることができる。

【0061】フッ素含有アルコールとしては、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2-フルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、1, 1, 3-トリヒドロテトラフルオロペンタノール、2-ヒドロヘキサフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 3-トリヒドロヘキサフルオロブタノール、1, 1, 5-トリヒドロテトラフルオロペンタノール、2, 2-ビス（トリフルオロメチル）プロパノール、2-（パーフルオロブチル）エタノール、2-パーフルオロプロポキシ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、3-パーフルオロブチル-2-ヨードプロパノール、2-（パーフルオロ-3-メチルブチル）エタノール、1, 1, 7-トリヒドロデカフルオロヘプタノール、6-（パーフルオロエチル）ヘキサノール、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロブタノール、2-（パーフルオロヘキシル）エタノール、3-（パーフルオロヘキシル）プロパノール、3-パーフルオロヘキシル-2-ヨードプロパノール、6-（パーフルオロ-1-メチルエチル）ヘキサノール、2-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）エタノール、1, 1, 9-トリヒドロヘキサデカフルオロノナノール、6-（パーフルオロブチル）ヘキサノール、2-（パーフルオロオクチル）エタノール、3-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）-2-ヨードプロパノール、3-（パーフルオロオクチル）プロパノール、3-パーフルオロオクチル-2-ヨードプロパノール、6-（パーフルオロ-3-メチルブチル）ヘキサノール、2-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）エタノール、6-（パーフルオロヘキシル）ヘキサノール、2-（パーフルオロデシル）エタノール、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-2-ヨードプロパノール、6-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）ヘキサノール、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エタノール、6-（パーフルオロオクチル）ヘキサノール、6-（パーフルオロ-7-メチルデシル）エタノール等を挙げることができる。

【0062】フッ素含有オレフィンとしては1-メトキシ（パーフルオロ-2-メチル-1-プロペン）、パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、1, 4-ジビニルオクタフルオロブタン、パーフルオロオクチルエチレン、1, 6-ジビニルデカフルオロヘキサン、パーフルオロデシルエチレン、1, 8-ジビニルヘキサデカフルオロオクタン、パーフルオロデシルエチレン等を挙げることができる。

【0063】フッ素含有シランカップリング材としては、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、ペンタフルオロプロピルトリクロロシラン、ペンタフルオロプロピルトリメトキシシラン、(トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)ジメチルクロロシラン、(トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)メチルジクロロシラン、(トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)トリクロロシラン、(トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)トリメトキシシラン、(トリデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメチルクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)メチルジクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、(ヘプタデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)ジメチルクロロシラン、(ヘプタデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリクロロシラン、(ヘプタデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロー1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン、(3-ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリクロロシラン、(3-ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリエトキシシラン、トリエトキシフルオロシラン、3-トリフルオロアセトキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0064】電子写真感光体において本発明の上記一般式(1)で示される化合物および、さらに、フッ素含有化合物を用いることにより、強固かつ低表面エネルギーの表面層を持つ耐久性の優れた電子写真感光体を作成することが可能である。電荷発生材料や電荷輸送材料としては公知のいかなる材料も用いることができる。中でも電荷発生材料としてフタロシアニン化合物結晶を含み、感光層中に、一般式(1)で表される化合物を単独あるいはヒドラゾン系化合物やスチルベン系化合物等の公知の電荷輸送材料と混合したものとフッ素含有化合物を含む電子写真感光体が感度、安定性の点から好ましい。更に、電荷発生材料として、フタロシアニン化合物結晶を含み、感光層中に電荷輸送材料として、ヒドラゾン系化合物やスチルベン系化合物等の公知の電荷輸送材料を用いてポリカーボネートやポリエステルなどの公知のバインダーと共に電荷輸送層を形成し、更にこの電荷輸送層上に一般式(1)で表される化合物とフッ素含有化合物とを含有する保護層を形成した電子写真感光体を挙げることができる。

【0065】本発明における上記電子写真感光体におい

て、一般式(1)で示される化合物およびフッ素含有化合物と組み合わせて使用されるフタロシアニン結晶としては、特開平5-98181号公報に開示されているハロゲン化ガリウムフタロシアニン結晶、特開平5-140472号公報及び特開平5-140473号公報に開示されているハロゲン化スズフタロシアニン結晶、特開平5-263007号公報及び特開平5-279591号公報に開示されているヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、特開平4-189873号公報及び特開平5-43813号公報に開示されているオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を用いることができ、それにより、特に高感度で、繰り返し安定性の優れた電子写真感光体を得ることができる。

【0066】次に、電子写真感光体について説明する。電子写真感光体は単層構成、電荷発生層と電荷輸送層とからなる積層構成、更に、これらの上に表面保護層を設けた構成などいかなる構成でもよい。一般式(1)で示される化合物とフッ素含有化合物はこれらのいかなる層に含まれていてもよいが、最表面層に含まれる場合が最も効果的である。

【0067】これらの電荷発生層と電荷輸送層等が形成される基材となる導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、およびアルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等、あるいは導電性付与剤を塗布、または、含浸させた紙、およびプラスチックフィルム等があげられる。これらの導電性支持体は、ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて導電性支持体の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行うことができる。例えば、表面の酸化処理や薬品処理、及び、着色処理等または、砂目立てなどの乱反射処理等を行うことができる。また、導電性支持体と電荷発生層の間にさらに下引層を設けてもよい。この下引層は積層構造からなる感光層の帯電時において、導電性支持体から感光層への電荷の注入を阻止するとともに、感光層を導電性支持体に対して一体的に接着保持せしめる接着層としての作用、あるいは場合によっては導電性支持体の光の反射防止作用等を示す。

【0068】この下引層に用いるバインダーポリマーは、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセター

ト、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物、有機チタニウム化合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いることができる。また、下引層の厚みは0.01~10 μ m、好ましくは0.05~2 μ mが適当である。さらに下引層を設ける際の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0069】積層構成の場合、この下引き層のうゑに電荷発生層と電荷輸送層とが形成される。

【0070】まず、電荷発生層について説明する。電荷発生層は電荷発生材料が好適なバインダーポリマー（結着樹脂）に分散されて形成されるが、電荷発生層に含まれる電荷発生材料としては、下記のフタロシアニン結晶、ビスアゾ顔料、フタロシアニン顔料、スクアリリウム顔料、ペリレン顔料、ジプロモアントアントロン等のいかなる公知の電荷発生材料も使用することができる。この中では、フタロシアニン結晶が好ましく用いられる。

【0071】電荷発生材料として好適に用いられるフタロシアニン結晶には、特開平5-98181号公報に開示されているハロゲン化ガリウムフタロシアニン結晶、特開平5-140472号公報及び特開平5-140473号公報に開示されているハロゲン化スズフタロシアニン結晶、特開平5-263007号公報及び特開平5-279591号公報に開示されているヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、特開平4-189873号公報及び特開平5-43813号公報に開示されているオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶があり、これにより、特に高感度で、繰り返し安定性に優れた電子写真感光体を得ることができる。

【0072】本発明に使用可能なハロゲン化ガリウムフタロシアニン結晶として、クロロガリウムフタロシアニン結晶を挙げることができ、クロロガリウムフタロシアニン結晶は、特開平5-98181号公報に開示されているように、公知の方法で製造されるクロロガリウムフタロシアニン結晶を、自動乳鉢、遊星ミル、振動ミル、CFミル、ローラーミル、サンドミル、ニーダー等で機械的に乾式粉碎するか、乾式粉碎後、溶剤と共にボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて湿式粉碎処理を行うことによって製造することができる。上記の処理において使用可能な溶剤には、トルエン及びクロロベンゼン等のような芳香族類；ジメチルホルムアミド及びN-メチルピロリドン等のようなアミド類；メタノール、エタノール及びブタノール等のような脂肪族アルコール類；エチレングリコール、グリセリン及びポリエチレングリコール等のような脂肪族多価アルコール類；ベ

ンジアルアルコール及びフェネチルアルコール等のような芳香族アルコール類；酢酸エステル及び酢酸ブチル等のようなエステル類；アセトン及びメチルエチルケトン等のようなケトン類；ジメチルスルホキシド；ジエチルエーテル及びテトラヒドロフラン等のようなエーテル類；これらの混合物；水とこれら有機溶剤との混合物が挙げられる。溶剤は、クロロガリウムフタロシアニン結晶1重量部に対して、1~200重量部、好ましくは10~100重量部の範囲で用いる。また、処理温度は、0°C~溶剤の沸点以下、好ましくは10~60°Cである。さらに、粉碎の際に食塩、ぼう硝等の磨砕助剤を用いることもできる。磨砕助剤はクロロガリウムフタロシアニン結晶の重量の0.5~20倍、好ましくは1~10倍で用いることができる。

【0073】本発明に使用可能なハロゲン化スズフタロシアニン結晶として、ジクロロスズフタロシアニン結晶を挙げることができ、ジクロロスズフタロシアニン結晶は、特開平5-140472号公報及び特開平5-140473号公報に開示されているように、公知の方法で製造されるジクロロスズフタロシアニン結晶を、前記のクロロガリウムフタロシアニンと同様に粉碎し、溶剤処理することにより得ることができる。

【0074】本発明に使用可能なヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、特開平5-263007号公報及び特開平5-279591号公報に開示されているように、公知の方法で製造されたクロロガリウムフタロシアニン結晶に、酸若しくはアルカリ性溶液中での加水分解又はアシッドペースティングを行って、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を合成し、次いで直接溶剤処理を行うか、又は、合成によって得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を溶剤と共にボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて湿式粉碎処理を行うか、溶剤を用いずに乾式粉碎処理を行った後に溶剤処理することによって製造することができる。上記の処理において使用可能な溶剤としては、前記のクロロガリウムフタロシアニン結晶の製造における湿式粉碎処理で使用可能な溶剤を使用することができる。溶剤は、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶1重量部に対して、1~200重量部、好ましくは10~100重量部の範囲で用いる。また、処理温度は、0~150°C、好ましくは室温~100°Cである。さらに、粉碎の際に食塩、ぼう硝等の磨砕助剤を用いることもできる。磨砕助剤はヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の重量の0.5~20倍、好ましくは1~10倍で用いることができる。

【0075】本発明に使用可能なオキシチタニウムフタロシアニン結晶は、特開平4-189873号公報及び特開平5-43813号公報に開示されているように、公知の方法で製造されるオキシチタニウムフタロシアニン結晶を、アシッドペースティングするか、又は、ポー

ルミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて無機塩と共にソルトミリングを行って、X線回折スペクトルにおいて $2\theta = 2^\circ$ にピークを持つ、比較的結晶性の低いオキシチタニウムフタロシアニン結晶とした後、直接溶剤処理を行うか、又は、溶剤と共に、ボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて湿式粉碎処理を行うことによって製造することができる。アシッドペースティングに使用可能な酸としては、硫酸が好ましく、濃度70~100%、好ましくは95~100%のものが使用され、溶解温度は、 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 60^\circ\text{C}$ である。使用される濃硫酸の量は、オキシチタニウムフタロシアニン結晶の重量の1~100倍、好ましくは3~50倍である。アシッドペースティングで使用可能な溶剤としては、水、又は、水と有機溶剤との混合溶剤が任意の量で用いられ、水と、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤との混合物、又は、水と、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤との混合溶剤が特に好ましい。析出させる温度については特に制限はないが、発熱を防ぐために、氷等で冷却することが好ましい。また、オキシチタニウムフタロシアニン結晶と無機塩との混合比（重量比）は、 $1/0.1 \sim 1/20$ 、好ましくは $1/0.5 \sim 1/5$ である。上記の溶剤処理において使用される溶剤としては、トルエン及びクロロベンゼン等のような芳香族類；メタノール、エタノール及びブタノール等のような脂肪族アルコール類；ジクロロメタン、クロロホルム及びトリクロロエタン等のようなハロゲン系炭化水素類；これらの混合物；水とこれら有機溶剤との混合物等が挙げられる。溶剤処理における溶剤は、オキシチタニウムフタロシアニン結晶の重量の1~100倍、好ましくは5~50倍の範囲で用いる。また、処理温度は、室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 100^\circ\text{C}$ である。さらに、粉碎の際に食塩、ぼう硝等の磨砕助剤を用いることもできる。磨砕助剤はオキシチタニウムフタロシアニン結晶の重量の0.5~20倍、好ましくは1~10倍で用いることができる。

【0076】電荷発生層に用いるバインダーポリマーとしては、広範な絶縁性樹脂から選択することができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシランなどの有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましいバインダーポリマーとしては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂（ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等）、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等の絶縁性樹脂を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらのバインダーポリマーは単独で用いても、

2種以上混合して用いてもよい。

【0077】また、電荷発生材料とバインダーポリマーとの配合比（重量比）は、10:1~1:10の範囲が好ましい。また、バインダーポリマー中に電荷発生材料を分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を用いることができる。

【0078】さらに、この分散の際、粒子サイズを、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.15 \mu\text{m}$ 以下にすることが有効である。また、これらの分散に用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロロベンゼン、トルエン等の通常有機溶剤を単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0079】なお、電荷発生層は電荷輸送層上に形成してもよいし、また、下引層と電荷輸送層との間に形成してもよい。

【0080】電荷輸送層は一般式（I）で示されるシラン化合物を単独で用いてもよく、さらに、フッ素含有化合物を併用してもよい。また、シラン化合物及び所望により併用されるフッ素含有化合物とともにこれらと相溶可能な材料を用いてもよく、例えば、公知のバインダーポリマー中に分散させて用いてもよい。また、それを硬化させて用いてもよい。また、一般式（I）で示されるシラン化合物（/フッ素含有化合物）と、ヒドラゾン系電荷輸送材料、トリアリールアミン系電荷輸送材料又はスチルベン系電荷輸送材料と、電荷輸送性ポリマーとを混合して用いてもよく、さらにそれを硬化させて用いてもよい。

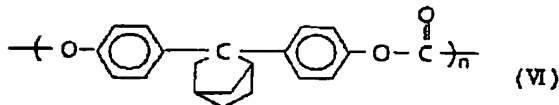
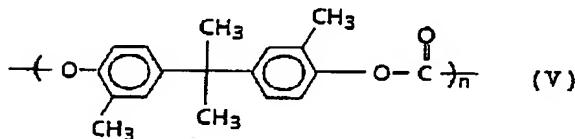
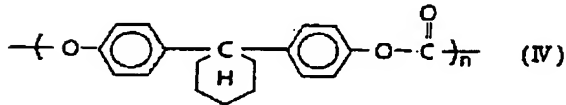
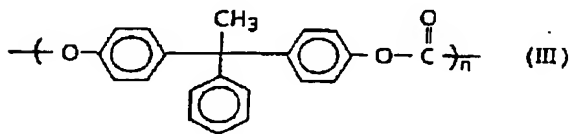
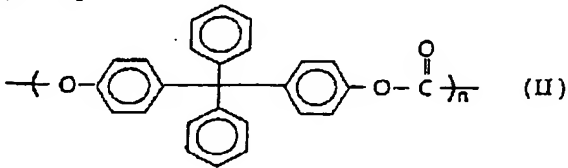
【0081】また、一般式（I）で示されるシラン化合物の代わりに、ヒドラゾン系電荷輸送材料、トリアリールアミン系電荷輸送材料又はスチルベン系電荷輸送材料と、電荷輸送性ポリマーとを混合して用いてもよく、さらにそれを硬化させて用いてもよい。

【0082】電荷輸送層に使用されるバインダーポリマーとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性樹脂を用いることができるがこれらに限定されるものではない。こ

これらのバインダーポリマーのうち、相溶性、成膜性等の点から、下記構造式 (I) ~ (V) で示されるポリカーボネート樹脂、又はそれらを共重合させたポリカーボネート樹脂がより好ましい。

【0083】

【化12】



【0084】上記構造式中、 n は重合度を表し、具体的には50~3000の整数を示す。一般式 (I) で表されるシラン化合物と他の電荷輸送材料を混合させて用いる場合の配合比 (重量比) は100/1 ~ 1/100、好ましくは90/10 ~ 10/90、さらに好ましくは60/40 ~ 40/60である。さらに、これらをバインダーポリマーと混合させる場合には、一般式

(I) で表されるシラン化合物及び他の電荷輸送材料の和と結着樹脂との配合比 (重量比) は100/1 ~ 1/100、好ましくは80/20 ~ 50/50である。

【0085】また、電荷輸送材料やバインダーポリマー以外にもシラン化合物やフッ素含有化合物と相溶可能な添加剤を添加してもよい。

【0086】硬化反応を行う場合には、無触媒で行っても、適切な触媒を用いてもよい。硬化反応で用いられる触媒としては以下のようなものが挙げられる。塩酸、硫酸、蟻酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、等の酸触媒、アンモニア、トリエチルアミン等の塩基、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、オクエ酸第一錫等の有機錫化合物、テトラ- n -ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の有機チタン化合物、有機

カルボン酸の鉄塩、マンガン塩、コバルト塩、亜鉛塩、ジルコニウム塩等が挙げられる。

【0087】更に、本発明に用いられる化合物の中で骨格中に炭素-炭素不飽和結合を持つものの硬化反応については、触媒として $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ 、

$[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2$ 等の公知のヒドロシリル化触媒を単独、あるいは前記の触媒と混合して用いることもできる。また、硬化反応の際の温度、湿度は特に制限はないが、室温~150°C、40~100%に設定することが望ましい。

【0088】この電荷輸送層を設ける際の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0089】また、電荷輸送層の厚さは5~50 μm 、好ましくは10~30 μm である。また通常の電荷輸送材料とバインダーからなる電荷輸送層上に更に保護層を形成する場合には、本発明の一般式 (I) で表される化合物およびフッ素含有化合物を硬化させて用いることができる。この際の電荷輸送層としては電荷輸送材料とバインダーを重量比で10/90~70/30、好ましくは20/80~60/40で形成する。また、保護層には必要に応じ、アルミニウム系カップリング材、シラン系カップリング材、チタネート系カップリング材等のカップリング材、あるいはコロイダルシリカなどの微粒子あるいは前記の電荷輸送層や、電荷発生層に用いたような一般的な結着樹脂、市販のハードコート材を混合してもよい。本発明の一般式 (I) で表される化合物およびフッ素含有化合物と他の材料を混合させて用いる際にはその比率は重量比で100/1 ~ 1/100好ましくは、90/10~10/90更に好ましくは、70/30~20/80で用いられる。

【0090】また、表面保護層で使用可能なカップリング剤としてはアセトキシアルミニウムジイソプロピレート、アセトエトキシアルミニウムジイソプロピレート、アセトプロポキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング材やチタン- n -ブトキシド、チタンエトキシド等のチタネート系カップリング材やビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラ

メトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等のシラン系カップリング材等の各種カップリング材を用いることができる。また、市販のハードコート材としては、KP-85（信越シリコン社製）、CR-39（信越シリコン社製）、X-12-2208（信越シリコン社製）、X-40-9740（信越シリコン社製）、X-41-1007（信越シリコン社製）、KNS-5300（信越シリコン社製）、X-40-2239（信越シリコン社製）、AY42-440（東レダウコーニングシリコン社製）、AY42-441（東レダウコーニングシリコン社製）、AY49-208（東レダウコーニングシリコン社製）等のハードコート材を用いることができる。

【0091】保護層の形成に使用する溶剤としては保護層を形成する材料を溶解しかつ、下層の電荷輸送層を犯さない溶剤が好ましく、例えばエタノール、ブタノールシクロヘキサノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類、キシレン、p-シメン等の芳香族系溶剤、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類が挙げられ、中でも特にジブチルエーテルが強固で均一な膜が得られるため好ましい。

【0092】保護層の硬化反応は前記電荷輸送層を硬化する場合と同様に行うことができる。

【0093】また、保護層の厚さは0.1~10 μ m、好ましくは0.5~7 μ m、更に好ましくは1~5 μ mで用いられる。この保護層を設ける際の塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0094】電子写真感光体が単層構成の場合には、一般式(1)で表される化合物、フッ素含有化合物および電荷発生材を所望の比率で混合して用いる。必要により前記の公知の電荷輸送材、公知のバインダー、カップリング剤、酸化防止剤、硬化触媒等を混合し、用いることができるが、添加する材料も一般式(1)で表される化合物およびフッ素化合物と結合可能な物が好ましく、特に-O-Si-O-結合を形成する物が強固な膜が得られ、好ましい。

【0095】一般式(1)で表される化合物：フッ素含有化合物の比率は99:1~40:60で用いられ、好ましくは95:5~50:50さらに好ましくは90:10~40:60で用いられる。更に他の材料を混合する場合には一般式(1)で表される化合物およびフッ素含有化合物および電荷発生材料：他の材料の比率は99:1~40:60で用いられ、好ましくは95:5~45:55、さらに好ましくは90:10~50:50

で用いられる。

【0096】膜の厚さは5~50 μ m、好ましくは10~40 μ mが適当である。更に、この単層の電子写真感光体の塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。塗布に使用する溶剤としては、テトラヒドロフラン、クロロベンゼン、トルエン、塩化メチレン、クロロホルム、シクロヘキサノン等の通常の溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0097】更に、上記の層を加熱、調湿等の手段により硬化させることも可能である。この際、用いるフッ素含有化合物としてはフッ素含有シラン化合物、フッ素含有アルコール、フッ素含有オレフィン等が好ましく、特にフッ素含有シラン化合物が好ましい。また、バインダーとしては化学反応により-O-Si-O-結合を形成できる物が特に好ましい。

【0098】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。

【0099】（合成例1）

ーシラン化合物(1)の合成ー

窒素置換した二口フラスコに3-ヨードプロピルトリメトキシシラン25gを入れ、トルエン200mlに溶解させた。次いで、トリフェニルホスフィン27gを加えた。その後、攪拌しながら、7時間加熱還流した後析出した結晶をトルエンでよく洗い減圧下溶媒を除去し、白色結晶のホスホニウム塩36.5gを得た。得られたホスホニウム塩の融点は102.0~102.5 $^{\circ}$ Cであった。

【0100】窒素置換した二口フラスコにホスホニウム塩15gを入れ、無水ジメチルホルムアミド300mlに溶解させた。次いで、反応系を-5 $^{\circ}$ Cに冷却し、水素化ナトリウム1.05gを加え、15分攪拌した。その後、攪拌しながら、N-(4-ホルミルフェニル)-N-(3,4-ジメチルフェニル)ビフェニル-4-アミン5.1gを加え、徐々に室温まで温度を上げ、2時間攪拌した。反応終了後、メタノール10mlを加え、さらに反応混合物を3リットルの氷水中に注ぎトルエンで抽出し減圧下溶媒を除去した後、シリカゲルでカラム精製（溶剤：トルエン）し、淡黄色の油状のシラン化合物(1)6gを得た。得られたシラン化合物のIR吸収スペクトルを図1に示す。

【0101】（合成例2）

ーシラン化合物(12)の合成ー

窒素置換した二口フラスコに実施例1で合成したホスホニウム塩15.9gを入れ、無水ジメチルホルムアミド300mlに溶解させた。次いで、反応系を-5 $^{\circ}$ Cに

冷却し、水素化ナトリウム 1.5 g を加え、15 分撹拌した。その後、撹拌しながら、3, 3'-ジメチル-N, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン 6.0 g を加え、徐々に室温まで温度を上げ、2 時間撹拌した。反応終了後、メタノール 30 ml を加え、さらに反応混合物を 3 リットルの氷水中に注ぎトルエンで抽出し減圧下溶媒を除去した後、シリカゲルでカラム精製(溶剤:トルエン)し、淡黄色の油状のシラン化合物(12) 6.9 g を得た。得られたシラン化合物の IR 吸収スペクトルを図 2 に示す。

【0102】(合成例 3)

シラン化合物(4)の合成

窒素置換した二口フラスコに N-(4-ホルミルフェニル)-N-(3, 4-ジメチルフェニル)ビフェニル-4-アミン 10 g を入れ、トルエン 100 ml に溶解させた。次いで、モレキュラーシーブ 4 A 1 g とパラトルエンスルホン酸 0.5 g を加えた。その後撹拌しながら、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 13 g を 10 分かけて滴下し、室温で 5 時間撹拌した後、200 ml の水に注ぎトルエンで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ減圧下溶媒を留去し、淡黄色の油状のシラン化合物(4) 13.2 g を得た。得られたシラン化合物の IR 吸収スペクトルを図 3 に示す。

【0103】(合成例 4)

シラン化合物(5)の合成

窒素置換した二口フラスコに N-(4-ホルミルフェニル)-N-(3, 4-ジメチルフェニル)ビフェニル-4-アミン 10 g を入れ、トルエン 100 ml に溶解させた。次いで、モレキュラーシーブ 4 A 1 g とパラトルエンスルホン酸 0.5 g を加えた。その後撹拌しながら、3-アミノプロピルトリエトキシシラン 13 g を 10 分かけて滴下し、室温で 5 時間撹拌した後、200 ml の水に注ぎトルエンで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ減圧下溶媒を留去し、淡黄色の油状のシラン化合物(5) 13 g を得た。得られたシラン化合物の IR 吸収スペクトルを図 4 に示す。

【0104】(合成例 5)

シラン化合物(15)の合成

窒素置換した二口フラスコに 3, 3'-ジメチル-N, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン 10 g を入れ、トルエン 100 ml に溶解させた。次いで、モレキュラーシーブ 4 A 1 g とパラトルエンスルホン酸 1 g を加えた。その後撹拌しながら、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 12 g を 10 分かけて滴下し、室温で 5 時間撹拌した後、200 ml の水に注ぎトルエンで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ減圧下溶媒を留去し、淡黄色の

油状のシラン化合物(15) 11 g を得た。得られたシラン化合物の IR 吸収スペクトルを図 5 に示す。

【0105】(合成例 6)

シラン化合物(16)の合成

窒素置換した二口フラスコに 3, 3'-ジメチル-N, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン 10 g を入れ、トルエン 100 ml に溶解させた。次いで、モレキュラーシーブ 4 A 1 g とパラトルエンスルホン酸 1 g を加えた。その後撹拌しながら、3-アミノプロピルトリエトキシシラン 15 g を 10 分かけて滴下し、室温で 5 時間撹拌した後、200 ml の水に注ぎトルエンで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ減圧下溶媒を留去し、淡黄色の油状のシラン化合物(16) 12 g を得た。得られたシラン化合物の IR 吸収スペクトルを図 6 に示す。

【0106】(合成例 7)

シラン化合物(6)の合成

ナス型フラスコに合成例 1 で製造したシラン化合物

(1) 6 g を入れ、テトラヒドロフラン 20 ml とエタノール 20 ml との混合物に溶解させた。次いで、5% Pd-CO₂ 1 g を加え、乾燥水素で置換し、フラスコの口を乾燥水素供給源に接続した状態で、15 時間室温で反応させた。反応終了後、Pd-C をろ過し、減圧下溶媒を除去した後、シリカゲルでカラム精製(溶剤:トルエン)し、淡黄色の油状のシラン化合物(6) 4.2 g を得た。得られたシラン化合物の IR 吸収スペクトルを図 7 に示す。

【0107】(合成例 8)

シラン化合物(17)の合成

ナス型フラスコに合成例 2 で製造したシラン化合物(12) 6.3 g を入れ、テトラヒドロフラン 20 ml とエタノール 20 ml との混合物に溶解させた。次いで、5% Pd-CO₂ 2 g を加え、乾燥水素で置換し、フラスコの口を乾燥水素供給源に接続した状態で、15 時間室温で反応させた。反応終了後、Pd-C をろ過し、減圧下溶媒を除去した後、シリカゲルでカラム精製(溶剤:ヘキサン/酢酸エチル=1/1)し、淡黄色の油状のシラン化合物(17) 5.9 g を得た。得られたシラン化合物の IR 吸収スペクトルを図 8 に示す。

【0108】(合成例 9)

クロロガリウムフタロシアニン結晶の合成

1, 3-ジイミノイソインドリン 30 重量部、3 塩化ガリウム 9.1 重量部をキノリン 230 重量部中に入れ、200°C において 3 時間反応させた後、生成物(湿ケーキ)をろ別し、アセトン、メタノールで洗浄し、次いで、湿ケーキを乾燥した後、クロロガリウムフタロシアニン結晶 28 重量部を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶 3 重量部を、自動乳鉢(Lab-Mill UT-21 型、ヤマト科学社製)で 3 時間乾式粉

砕し、その0.5重量部を、ガラスビーズ(1mmφ)60重量部と共に室温下、ベンジルアルコール20重量部中で24時間ミリング処理した後、ガラスビーズをろ別し、メタノール10重量部で洗浄し、乾燥して、粉末X線回折スペクトルで $2\theta \pm 0.2^\circ = 7.4^\circ$ 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.3° に強い回折ピークを持つクロロガリウムフタロシアン結晶(CG-1)を得た。

【0109】(合成例10)

ージクロロスズフタロシアン結晶の合成ー
フタロニトリル50g及び無水塩化第2スズ27gを、1-クロルナフタレン350ml中に加え、 195°C において5時間反応させた後、生成物をろ別し、1-クロルナフタレン、アセトン、メタノール、次いで水で洗浄した後、減圧乾燥して、ジクロロスズフタロシアン結晶18.3gを得た。得られたジクロロスズフタロシアン結晶5gを、食塩10g、メノウボール(20mmφ)500gと共にメノウ製ポットに入れ、遊星型ボールミル(P-5型、フリッチュ社製)にて400rpmで10時間粉碎した後、十分に水洗し、乾燥した。その0.5gを、テトラヒドロフラン15g、ガラスビーズ(1mmφ)30gと共に室温下24時間ミリング処理した後、ガラスビーズをろ別し、メタノールで洗浄し、乾燥して、粉末X線回折スペクトルで $2\theta \pm 0.2^\circ = 8.5^\circ$ 、 11.2° 、 14.5° 及び 27.2° に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアン結晶(CG-2)を得た。

【0110】(合成例11)

ーヒドロキシガリウムフタロシアン結晶の合成ー
合成例10で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶3重量部を濃硫酸60重量部に 0°C にて溶解した後、 5°C の蒸留水450重量部に上記溶液を滴下し、結晶を再析出させた。蒸留水、希アンモニア水等で洗浄した後、乾燥し、2.5重量部のヒドロキシガリウムフタロシアン結晶を得た。この結晶を自動乳鉢にて5.5時間粉碎した後、その0.5重量部をジメチルホルムアミド15重量部、直径1mmのガラスビーズ30重量部と共に24時間ミリングし、次いで、結晶を分離し、メタノールで洗浄後乾燥し、粉末X線回折スペクトルで $2\theta \pm 0.2^\circ = 7.5^\circ$ 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 及び 28.3° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアン結晶(CG-3)を得た。

【0111】(合成例12)

ーオキシチタニウムフタロシアン結晶の合成ー
1,3-ジイミノイソインドリン30重量部、チタニウムテトラブトキシド17重量部を1-クロルナフタレン200重量部中に入れ、窒素気流下 190°C において5時間反応させた後、生成物をろ過し、アンモニア水、アセトンで洗浄し、オキシチタニウムフタロシアン

ン40重量部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアン結晶5重量部と塩化ナトリウム10重量部を自動乳鉢(Lab-MILL UT-21型、ヤマト科学社製)を用いて3時間粉碎した。その後、蒸留水で十分に洗浄し、乾燥して4.8重量部のオキシチタニウムフタロシアン結晶を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアン結晶は、粉末X線回折スペクトルで $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.3^\circ$ に明瞭なピークを示すものであった。得られたオキシチタニウムフタロシアン結晶2重量部を蒸留水20重量部、モノクロロベンゼン2重量部の混合溶剤中で、 50°C において1時間攪拌した後、ろ過し、メタノールで十分洗浄し、乾燥して、粉末X線回折スペクトルで $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.3^\circ$ に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアン結晶(CG-4)を得た。

【0112】(実施例1)

(下引層の形成) ホーニング処理した30mmφのアルミニウム円筒基板上にジルコニウム化合物(商品名:オルガチックスZC540、マツモト製薬社製)100重量部、シラン化合物(商品名:A1110、日本ユニカー社製)10重量部、イソプロパノール400重量部及びブタノール200重量部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、 150°C において10分間加熱乾燥し膜厚0.5μmの下引層を形成した。

(電荷発生層の形成) 合成例9で作製したクロロガリウムフタロシアン結晶10重量部を、ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBM-S、積水化学社製)10重量部及び酢酸n-ブチル500重量部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引層上に浸漬コーティング法で塗布し、 100°C において10分間加熱乾燥し、膜厚0.18μmの電荷発生層を形成した。

(電荷輸送層の形成) 次に、N,N-ビス(3,4-ジメチルフェニル)ピフェニル-4-アミン(CT-1)2重量部と、1,1'-ジー(p-フェニレン)シクロヘキサカンカーボネート3重量部を、モノクロロベンゼン20重量部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウム円筒基板上に浸漬コーティング法で塗布し、 120°C において1時間加熱乾燥、膜厚15μmの電荷輸送層を形成した。

(表面保護層の形成) さらに、合成例1で作製したシラン化合物(1)10重量部、ハードコート剤(商品名:X-40-2239、信越シリコン社製)20重量部、フェニルトリエトキシシラン3重量部及び酢酸1重量部を混合し、得られた塗布液を、電荷輸送層が形成された上に浸漬コーティング法で塗布し、 100°C において1時間加熱硬化させ、膜厚3μmの表面保護層を形成し、電子写真感光体を得た。

【0113】このようにして得られた電子写真感光体に

ついて、レーザービームプリンター（商品名：XP-11、富士ゼロックス社製）で高温高湿（35°C、80%RH）の環境下、プリントテストを行い、1枚目と2000枚コピー後の画質を評価した。その結果を表9に示す。

【0114】（実施例2～9）電荷発生材料とシラン化合物との組合せを表9のように変え、実施例1同様に電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表9に示す。

【0115】（実施例10～15）電荷輸送材料にN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス（m-トリル）ベンジジン（CT-2）を用いた以外は実施例1～9と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表9に示す。

【0116】（実施例16）実施例1～15と同様にアルミニウム円筒基板上に膜厚0.5μmの下引層を形成し、さらに電荷発生材料として合成例10で作製したクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いた膜厚0.17μmの電荷発生層を形成した。

【0117】次に電荷輸送材料として合成例1で作製したシラン化合物（1）1重量部とバインダーポリマーとして構造式（11）で表されるポリカーボネート樹脂1重量部を、モロクロロベンゼン8重量部及び酢酸1重量部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成された上に浸漬コーティング法で塗布し、100°Cにおいて1時間加熱乾燥、硬化し、膜厚15μmの電荷輸送層を

形成した。

【0118】このようにして得られた電子写真感光体を実施例1～15と同様に評価した。その結果を表10に示す。

【0119】（実施例17～27）バインダーポリマー及びシラン化合物を表14のように変えた以外は、実施例16と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。結果を表15に示す。

【0120】（比較例1）実施例1～27と同様にアルミニウム円筒基板上に膜厚0.5μmの下引層を形成し、さらに電荷輸送材料として合成例10で作製したクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いて膜厚0.15μmの電荷輸送層を形成した。

【0121】次に電荷輸送材料としてトリフェニルアミン2重量部とバインダーポリマーとして構造式（11）で表されるポリカーボネート樹脂1重量部を、モロクロロベンゼン8重量部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成された上に浸漬コーティング法で塗布し、100°Cにおいて1時間加熱乾燥し、膜厚16μmの電荷輸送層を形成した。

【0122】このようにして得られた電子写真感光体を実施例1～27と同様に評価した。その結果を表15に示す。

【0123】

【表14】

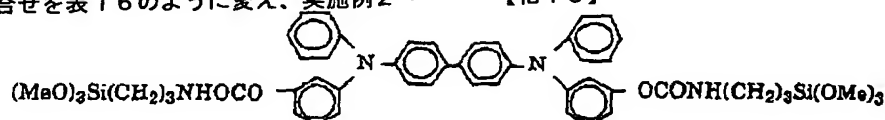
実施例	化合物 No.	電荷発生 材料	電荷輸送 材料	画 質	
				1枚コピー後	2000枚コピー後
1	(1)	CG-1	CT-1	良 好	良 好
2	(1)	CG-2	CT-1	良 好	良 好
3	(1)	CG-3	CT-1	良 好	良 好
4	(1)	CG-4	CT-1	良 好	良 好
5	(4)	CG-1	CT-1	良 好	良 好
6	(5)	CG-1	CT-1	良 好	良 好
7	(13)	CG-1	CT-1	良 好	良 好
8	(16)	CG-1	CT-1	良 好	良 好
9	(17)	CG-1	CT-1	良 好	良 好
10	(1)	CG-1	CT-2	良 好	良 好
11	(4)	CG-1	CT-2	良 好	良 好
12	(5)	CG-1	CT-2	良 好	良 好
13	(13)	CG-1	CT-2	良 好	良 好
14	(16)	CG-1	CT-2	良 好	良 好
15	(17)	CG-1	CT-2	良 好	良 好

【0124】

【表15】

実施例	化合物 No.	CTL バイ ンダー	画 質	
			1 枚コピー 後	2000 枚コピー 後
16	(I)	(II)	良 好	良 好
17	(I)	(III)	良 好	良 好
18	(I)	(IV)	良 好	良 好
19	(I)	(V)	良 好	良 好
20	(I)	(VI)	良 好	良 好
21	(I)	(VII)	良 好	良 好
22	(6)	(III)	良 好	良 好
23	(6)	(IV)	良 好	良 好
24	(13)	(III)	良 好	良 好
25	(13)	(IV)	良 好	良 好
26	(18)	(III)	良 好	良 好
27	(18)	(IV)	良 好	良 好
比較例 1	NPh ₃	(II)	良 好	一部、かぶり を生じた

【0125】（実施例 28～46）電荷発生材料とシラン化合物との組合せを表 16 のように変え、実施例 2～



【0129】このようにして得られた電子写真感光体を実施例と同様に評価した。その結果を表 16 に示す。

【0130】（実施例 47～66）電荷発生材料とシラン化合物との組合せを表 17 のように変え、実施例 16～29 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 17 に示す。

9 と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表 16 に示す。

【0126】（比較例 2）実施例と同様にアルミニウム円筒基盤上に膜厚 0.5 μm の下引層を形成し、更に電荷輸送材料として合成例 10 で作成したクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いて膜厚 0.15 μm の電荷発生層を形成し、その上に N, N-ビス（3, 4-ジメチルフェニル）ピフェニル-4-アミン（CT-1）を用いて膜厚 15 μm の電荷輸送層を形成した。

【0127】以下の構造式で表されるシラン化合物（CT-3）10 部と、ハードコート材（信越シリコン社製、X-40-2239）20 部、フェニルトリエトキシシラン 3 部、酢酸 1 部を混合させ、得られた塗布液を、輸送層が形成された上に浸漬コーティング法で塗布し、100°C において 1 時間加熱硬化させ、膜厚 2.5 μm の表面保護層を形成し、電子写真感光体を得た。

【0128】

【化 13】

【0131】（比較例 3）電荷輸送層として比較例 1 で用いたシラン化合物（CT-3）を用いた以外は、比較例 2 と同様に電子写真感光体を作成し、評価を行った。その結果を表 17 に示す。

【0132】

【表 16】

実施例	化合物 No.	電荷発生 材料	電荷輸送 材料	画 質	
				1 枚コピー 後	2000 枚コピー 後
28	29	CG-1	CT-1	良 好	良 好
29	30	CG-1	CT-1	良 好	良 好
30	30	CG-2	CT-1	良 好	良 好
31	30	CG-3	CT-1	良 好	良 好
32	30	CG-4	CT-1	良 好	良 好
33	31	CG-1	CT-1	良 好	良 好
34	32	CG-1	CT-1	良 好	良 好
35	35	CG-1	CT-1	良 好	良 好
36	36	CG-1	CT-1	良 好	良 好
37	37	CG-1	CT-1	良 好	良 好
38	38	CG-1	CT-1	良 好	良 好
39	29	CG-1	CT-2	良 好	良 好
40	30	CG-1	CT-2	良 好	良 好
41	31	CG-1	CT-2	良 好	良 好
42	32	CG-1	CT-2	良 好	良 好
43	35	CG-1	CT-2	良 好	良 好
44	36	CG-1	CT-2	良 好	良 好
45	37	CG-1	CT-2	良 好	良 好
46	38	CG-1	CT-2	良 好	良 好
比較例 2	CT-3	CG-1	CT-1	若干の画 流れ	若干の画像流れ

【0133】

【表 17】

実施例	化合物 No.	CTL バイ ンダー	画 質	
			1枚コピー後	2000枚コピー後
47	29	(VI)	良 好	良 好
48	29	(VII)	良 好	良 好
49	30	(II)	良 好	良 好
50	30	(III)	良 好	良 好
51	30	(IV)	良 好	良 好
52	30	(V)	良 好	良 好
53	30	(VI)	良 好	良 好
54	30	(VII)	良 好	良 好
55	31	(III)	良 好	良 好
56	31	(IV)	良 好	良 好
57	32	(III)	良 好	良 好
58	32	(IV)	良 好	良 好
59	35	(III)	良 好	良 好
60	35	(IV)	良 好	良 好
61	38	(III)	良 好	良 好
62	36	(IV)	良 好	良 好
63	37	(III)	良 好	良 好
64	37	(IV)	良 好	良 好
65	38	(III)	良 好	良 好
66	38	(IV)	良 好	良 好
比較例 3	CT-3	(II)	若干の画像流れ	若干の画像流れ

【0134】表からわかるように、本実施例は、溶解性、成膜性、相溶性に優れたシラン化合物を用いているため、強固な膜を有し、このため優れた機械的強度及び繰返し安定性を有し、且つ高感度であることがわかる。

【0135】（実施例67）

<下引層の作製>ホーニング処理した30mmφのアルミニウム円筒基板上にジルコニウム化合物（商品名：オルガチックスZC540、マツモト製薬社製）100部およびシラン化合物（商品名：A1110、日本ユニカー社製）10部とイソプロパノール 400部およびブタノール200部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、150°Cにおいて10分間加熱乾燥し膜厚0.5μmの下引層を形成した。

【0136】<電荷発生層の作製>合成例9で合成されたクロロガリウムフタロシアニン結晶10部を、ポリビニルブチラル樹脂（商品名：エスレックBM-S、積水化学社製）10部および酢酸n-ブチル500部と混合し、ガラスビーズとともにペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引層上に浸漬コーティング法で塗布し、100°Cにおいて10分間加熱乾燥し、膜厚0.18μmの電荷発生層を形成した。

【0137】<電荷輸送層の作製>次にN、N-ビス

（3，4-ジメチルフェニル）ピフェニル-4-アミン（CTM-1）2部と、1，1'-ジー（p-フェニレン）シクロヘキサンカーボネート3部を、モノクロロベンゼン20部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウム円筒基板上に浸漬コーティング法で塗布し、120°Cにおいて1時間加熱乾燥を行い膜厚15μmの電荷輸送層を形成した。

【0138】<表面保護層の作製>更に化合物（1）10部と、バインダー（信越シリコン社製、X-40-2239）20部、フッ素含有化合物であるPTFE3部、1N-塩酸1部、ジブチルエーテル30部を15分間攪拌混合させ、得られた塗布液を、輸送層が形成された上に浸漬コーティング法で塗布し、120°Cにおいて1時間加熱乾燥した後更に80度（湿度80%）で1.5時間硬化させ、膜厚3μmの表面保護層を形成し、感光体を得た。

【0139】このようにして得られた電子写真用感光体を実機（XP-11；富士ゼロックス社製）に搭載しB4のPPC用紙で1万枚の耐久試験を行った。その結果を表22に示す。

【0140】（実施例68～116）一般式（I）で表される化合物、フッ素含有化合物、触媒の組合せを表18、19の様に換え、実施例1と同様に電子写真用感光体を作製し、評価した。結果を表20、21、22に示す。

【0141】（比較例4）上記各実施例の表面保護層を設けない電子写真用感光体を作成し、同様な評価を行った。結果を表22に示す。

【0142】（比較例5～13）電荷輸送材として一般式（I）で表される化合物の代わりにN、N-ビス（3，4-ジメチルフェニル）ピフェニル-4-アミン（CTM-1）を用い、上記実施例68～116と同様にフッ素含有化合物、触媒の組合せを表19の様に換えて保護層を形成させたが、いずれも白化等により良好な保護層は得られなかった。

【0143】（比較例14）電荷輸送材として一般式（I）で表される化合物の代わりにN、N-ビス（3，4-ジメチルフェニル）ピフェニル-4-アミン（CTM-1）を用い、更にバインダーとして前記の構造式（IV）で表されるポリカーボネートを用い、フッ素含有化合物としてF（CF₂）₈CH₂CH₂Si（OMe）₃を用い前記実施例68～116と同様に保護層を形成させたが、相溶性が悪いため、白化してしまい良好な保護層は得られなかった。

【0144】

【表18】

実施例	化合物No.	フッ素含有化合物	触媒	その他
67	(1)	PTFE	IN-HCl	
68	(4)	"	"	
69	(8)	"	"	
70	(13)	"	"	
71	(15)	"	"	
72	(17)	"	"	
73	(1)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	"	
74	(4)	"	"	
75	(6)	"	"	
76	(13)	"	"	
77	(15)	"	"	
78	(17)	"	"	
79	(1)	$\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{COOMe}$	"	
80	(4)	"	"	
81	(6)	"	"	
82	(13)	"	"	
83	(15)	"	"	
84	(17)	"	"	
85	(1)	$\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{COOH}$	-	
86	(4)	"	-	
87	(6)	"	-	
88	(13)	"	-	
89	(15)	"	-	
90	(17)	"	-	
91	(1)	$\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-	
92	(4)	"	-	
93	(6)	"	-	
94	(13)	"	-	
95	(15)	"	-	
96	(17)	"	-	

実施例	化合物No	フッ素含有化合物	触媒	その他
97	(1)	$P(CF_2)_8CH_2CH_2OH$	IN-HCl	
98	(4)	"	"	
99	(6)	"	"	
100	(13)	"	"	
101	(15)	"	"	
102	(17)	"	"	
103	(1)	$F(CF_2)_8CH=CH_2$	"	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O/O_2$ 1部 $PdSi(OEt)_2/H_2$ 4部
104	(13)	"	"	"
105	(1)	$P(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OMe)_3$	"	
106	(4)	"	"	
107	(6)	"	"	
108	(13)	"	"	
109	(15)	"	"	
110	(17)	"	"	
111	(1)	$CF_3CH_2CH_2Si(OMe)_3$	"	
112	(4)	"	"	
113	(6)	"	"	
114	(13)	"	"	
115	(15)	"	"	
116	(17)	"	"	
比較例 5	CTM-1	PTFE	"	
6	"	$CF_3CF_2CH_2OMe$	"	
7	"	$F(CF_2)_7COOMe$	"	
8	"	$P(CF_2)_8COOH$	—	
9	"	$P(CF_2)_8CH_2NH_2$	—	
10	"	$P(CF_2)_8CH_2CH_2OH$	IN-HCl	
11	"	$F(CF_2)_8CH=CH_2$	"	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O/O_2$ 1部 $PdSi(OEt)_2/H_2$ 4部
12	"	$P(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OMe)_3$	"	
13	"	$CF_3CH_2CH_2Si(OMe)_3$	"	

【0146】

【表20】

実施例	1万枚コピー後の状態			
	コピー画質	感光体磨耗量 (nm)	感光体表面状態	感光体付着物
67	良好	410	良好	無し
68	良好	436	良好	無し
69	良好	414	良好	無し
70	良好	403	良好	無し
71	良好	409	良好	無し
72	良好	405	良好	無し
73	良好	650	良好	無し
74	良好	679	良好	無し
75	良好	652	良好	無し
76	良好	613	良好	無し
77	良好	608	良好	無し
78	良好	604	良好	無し
79	良好	483	良好	無し
80	良好	503	良好	無し
81	良好	472	良好	無し
82	良好	426	良好	無し
83	良好	411	良好	無し
84	良好	416	良好	無し
85	良好	497	良好	無し
86	良好	489	良好	無し
87	良好	494	良好	無し
88	良好	478	良好	無し
89	良好	481	良好	無し
90	良好	475	良好	無し

【0147】

【表 21】

実施例	1万枚コピー後の状態			
	コピー画質	感光体磨耗量 (nm)	感光体表面状態	感光体付着物
91	良好	375	良好	無し
92	良好	369	良好	無し
93	良好	381	良好	無し
94	良好	359	良好	無し
95	良好	367	良好	無し
96	良好	344	良好	無し
97	良好	216	良好	無し
98	良好	228	良好	無し
99	良好	203	良好	無し
100	良好	197	良好	無し
101	良好	190	良好	無し
102	良好	176	良好	無し
103	良好	283	良好	無し
104	良好	259	良好	無し
105	良好	75	良好	無し
106	良好	87	良好	無し
107	良好	79	良好	無し
108	良好	43	良好	無し
109	良好	40	良好	無し
110	良好	29	良好	無し
111	良好	206	良好	無し
112	良好	219	良好	無し
113	良好	201	良好	無し
114	良好	185	良好	無し

【0148】

【表 22】

実施例	1万枚コピー後の状態			
	コピー画質	感光体磨耗量 (nm)	感光体表面状態	感光体付着物
115	良好	194	良好	無し
116	良好	182	良好	無し
比較例 4	傷による画質欠陥発生	880	若干の傷	若干の付着物

【0149】表18～22の結果より明らかなように、一般式(1)で表される化合物とフッ素含有化合物とを含有した実施例の電子写真感光体はいずれも強固な膜が形成され、耐久性、環境安定性が極めて優れており、且つ高感度であることがわかる。一方、フッ素含有化合物を含有しても、電荷輸送材として一般式(1)で表される化合物を含まないものは好適な保護層を形成しえないことがわかった。

【0150】(合成例13)

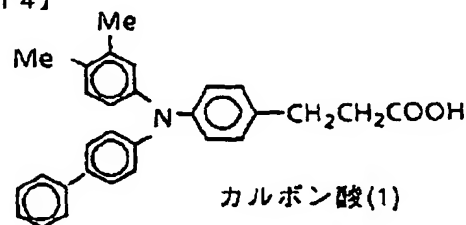
一化合物(112)の合成—

窒素置換した200mlのニロフラスコに下記構造式で示されるカルボン酸(1)10.1gと1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン4.6gをジメチルホルムアミド50mlに溶解させ、100度に加熱した。その後(クロロメチル)フェニルエチルトリメトキシシラン7.6gを加え100度で4時間撹拌した。その後、トルエン500mlを加え、500ml

の蒸留水で二度洗浄し、有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下溶媒を除去した後、シリカゲルでカラム精製(溶剤:トルエン/塩化メチレン)し、淡黄色油状のシラン化合物(112)7.1gを得た。得られたシラン化合物のIR吸収スペクトルを図9に示す。

【0151】

【化14】



【0152】(合成例14)

一化合物(150)の合成—

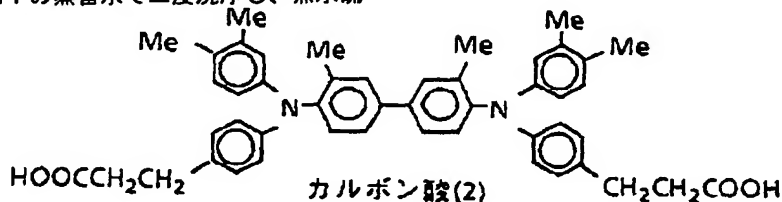
窒素置換した200mlのナス型フラスコに下記構造式

で示されるカルボン酸(2) 14.3gと1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン7.3gをジメチルホルムアミド50mlに溶解させ、100度に加熱した。その後(クロロメチル)フェニルエチルトリメトキシシラン12.4gを加え100度で6時間撹拌した。その後、トルエン500ml及び蒸留水300mlを加え、析出した不溶分をセライトを通し別した。誘起層を500mlの蒸留水で二度洗浄し、無水硫

酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下溶媒を除去した後、シリカゲルでカラム精製(溶剤:トルエン/塩化メチレン)し、淡黄色油状のシラン化合物(150)12.1gを得た。得られたシラン化合物のIR吸収スペクトルを図10に示す。

【0153】

【化15】



【0154】(合成例15)

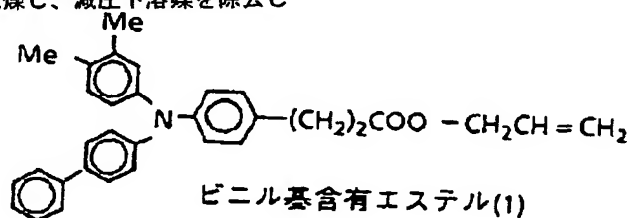
-化合物(111)の合成-

窒素置換した300mlの二口フラスコに上記構造式で示されるカルボン酸(1)5.0gとアリルアルコール5.0gを取り、100mlのトルエンに溶解させた。更に濃硫酸1mlを滴下し15時間撹拌した。その後、200mlの蒸留水に注ぎ二度洗浄を行い、有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下溶媒を除去し

た後、シリカゲルでカラム精製(溶剤:トルエン)し、更に再結晶法により精製し下記構造式で示されるビニル基含有エステル(1)5.2gを得た(融点107~109°C、白色結晶)。得られた化合物のIR吸収スペクトルを図11に示す。

【0155】

【化16】



【0156】窒素置換した200mlの二口フラスコにビニル基含有エステル(1)3gとトリメトキシシラン3gを取り、撹拌しながら $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (1%イソプロパノール溶液)を0.1ml滴下したところ、反応の進行とともに原料が溶解した。そのまま3時間撹拌した後トルエン50mlを加え蒸留水100mlに注ぎ洗浄をした。更に有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、減圧下溶媒を除去した後、シリカゲルでカラム精製(溶剤:トルエン/酢酸エチル)し、淡黄色

油状のシラン化合物(111)7.1gを得た。得られたシラン化合物のIR吸収スペクトルを図12に示す。

(実施例117~124)実施例2~9と同様にシラン化合物(111)、(150)についても、電荷輸送材料、電荷発生材料の組合せを下記表23の様に替え、電子写真感光体を作成し評価を行った。

【0157】

【表23】

実施例	化合物 No.	電荷発生 材料	電荷輸送 材料	画 質	
				1枚コピー後	2000枚コピー後
117	111	CG-1	CT-1	良 好	良 好
118	111	CG-2	CT-1	良 好	良 好
119	111	CG-3	CT-1	良 好	良 好
120	111	CG-4	CT-1	良 好	良 好
121	150	CG-1	CT-1	良 好	良 好
122	150	CG-2	CT-1	良 好	良 好
123	150	CG-3	CT-1	良 好	良 好
124	150	CG-4	CT-1	良 好	良 好

【0158】表からわかるように、本実施例は、溶解性、成膜性、相溶性に優れたシラン化合物を用いている

ため、強固な膜を有し、このため優れた機械的強度及び繰返し安定性を有し、且つ高感度であることがわか

る。

(実施例125～128) 実施例16～29と同様にシラン化合物(111)、(150)についても、バインダーの組合せを下記表24の様に換え、電子写真感光体を作成し評価を行った。

【0159】

【表24】

実施例	化合物 No	CTL バイ ンダー	画 質	
			1枚コピー後	2000枚コピー後
125	111	(IV)	良 好	良 好
126	111	(V)	良 好	良 好
127	150	(IV)	良 好	良 好
128	150	(V)	良 好	良 好

【0160】表からわかるように、バインダーとの組み合わせにおいても、強固な膜を有し、このため優れた機械的強度及び繰り返し安定性を有し、且つ高感度な電子写真感光体が得られることがわかる。

【0161】(実施例129～144)一般式(1)で表される化合物、フッ素含有化合物、触媒の組合せを表25の様に換え、実施例1と同様に電子写真用感光体を作製し、評価した。結果を表26に示す。

【0162】

【表25】

実施例	化合物No	フッ素含有化合物	触 媒
129	111	PTFE	IN-HCl
130	111	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	"
131	111	$\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COOMe}$	"
132	111	$\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COOH}$	—
133	111	$\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$	—
134	111	$\text{F}(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	IN-HCl
135	111	$\text{F}(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$	"
136	111	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$	"
137	150	PTFE	IN-HCl
138	150	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	"
139	150	$\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COOMe}$	"
140	150	$\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{COOH}$	—
141	150	$\text{F}(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$	—
142	150	$\text{F}(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	IN-HCl
143	150	$\text{F}(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$	"
144	150	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$	"

【0163】

【表26】

実施例	1万枚コピー後の状態			
	コピー画質	感光体磨耗量 (nm)	感光体表面状態	感光体付着物
129	良 好	430	良 好	無し
130	良 好	642	良 好	無し
131	良 好	453	良 好	無し
132	良 好	527	良 好	無し
133	良 好	405	良 好	無し
134	良 好	254	良 好	無し
135	良 好	91	良 好	無し
136	良 好	232	良 好	無し
137	良 好	411	良 好	無し
138	良 好	625	良 好	無し
139	良 好	423	良 好	無し
140	良 好	509	良 好	無し
141	良 好	416	良 好	無し
142	良 好	225	良 好	無し
143	良 好	65	良 好	無し
144	良 好	210	良 好	無し

【0164】表26の結果より明らかなように、一般式

(1)で表される化合物とフッ素含有化合物とを含有し

た実施例の電子写真感光体はいずれも強固な膜が形成され、耐久性、環境安定性が極めて優れており、且つ高感度であることがわかる。即ち、フッ素含有化合物との組み合わせにおいて、より効果の向上がみられることがわかった。

【0165】

【発明の効果】本発明は、溶解性、成膜性、相溶性に優れた化合物を用いるので、強固な膜が形成され、機械的強度が向上した高感度で環境安定性に優れた電子写真感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

【図2】合成例2で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

【図3】合成例3で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

【図4】合成例4で合成されたシラン化合物のIR吸収

スペクトルである。

【図5】合成例5で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

【図6】合成例6で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

【図7】合成例7で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

【図8】合成例8で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

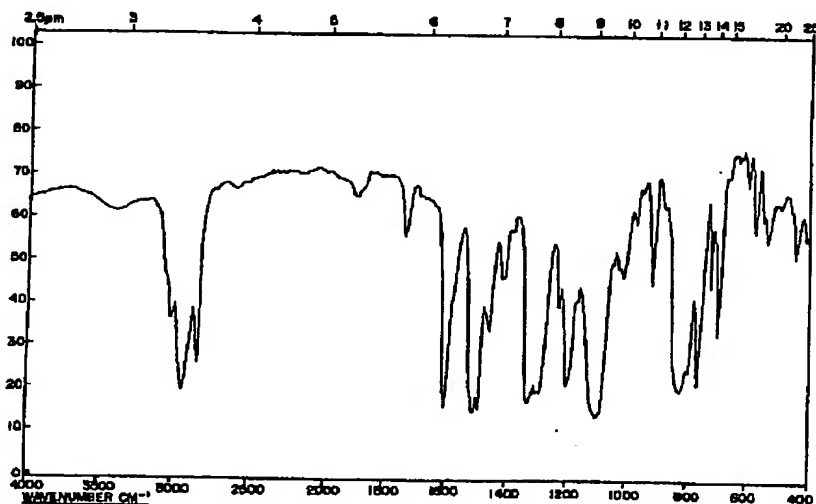
【図9】合成例13で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

【図10】合成例14で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

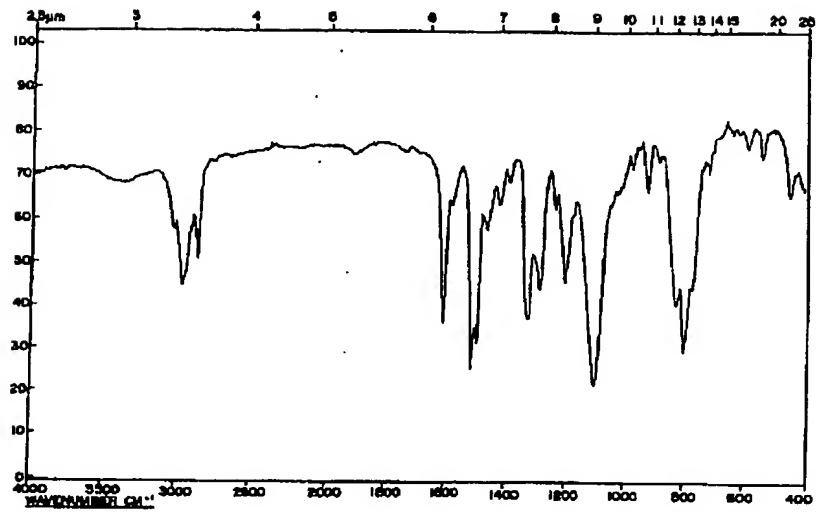
【図11】合成例15で合成された中間体であるビニル基含有エステル化合物のIR吸収スペクトルである。

【図12】合成例15で合成されたシラン化合物のIR吸収スペクトルである。

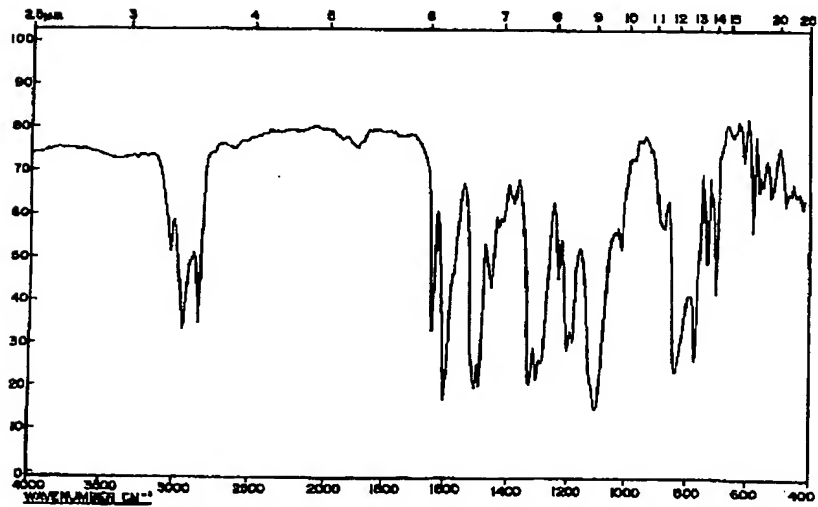
【図1】



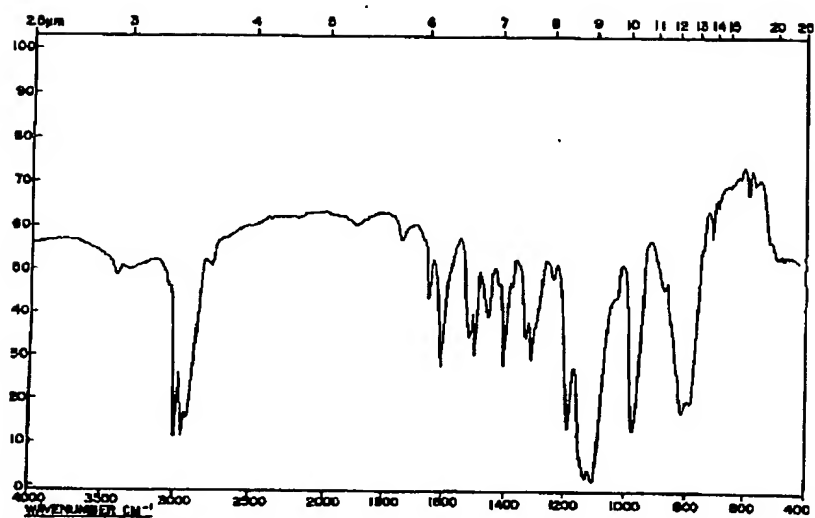
【図 2】



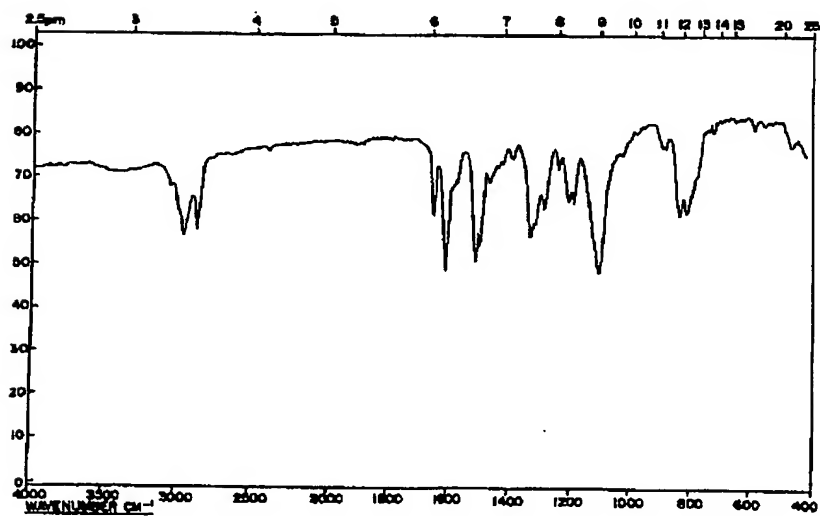
【図 3】



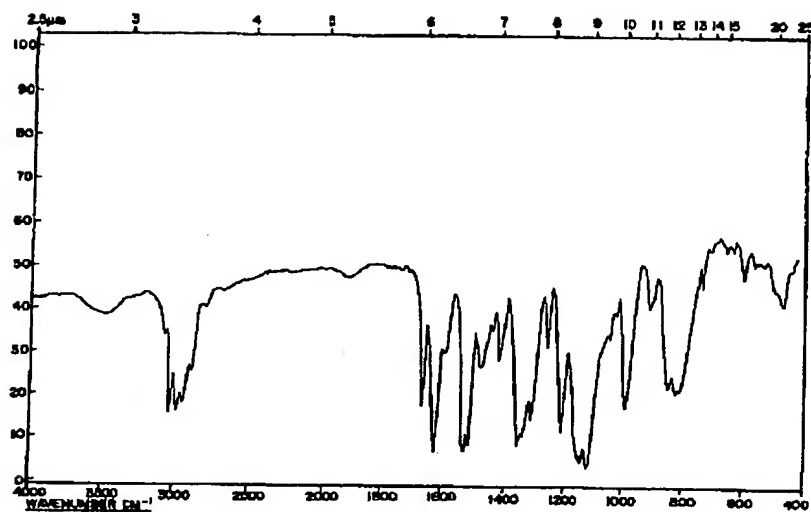
【図 4】



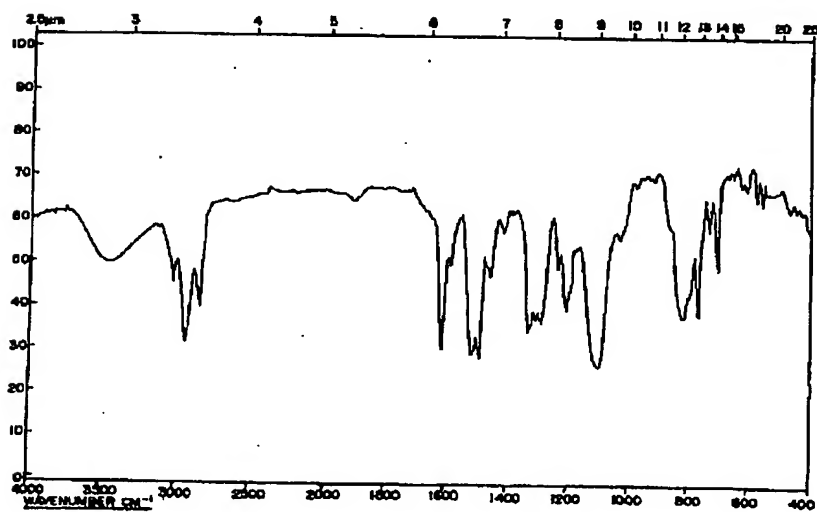
【図 5】



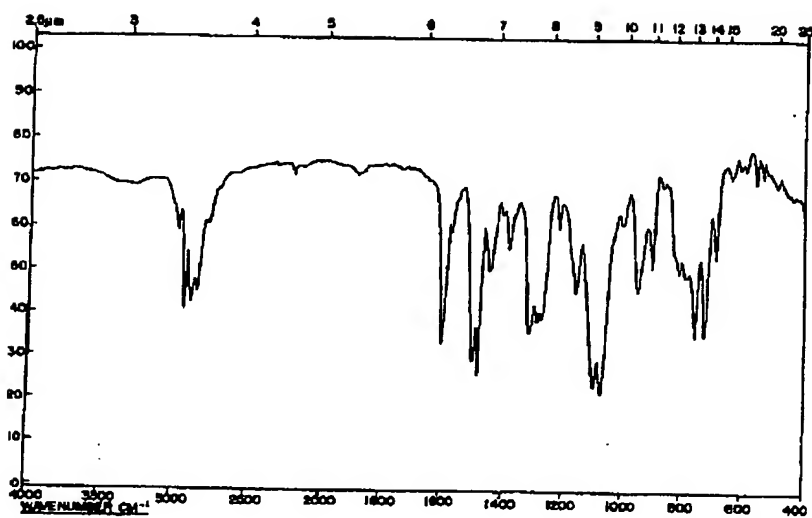
【図 6】



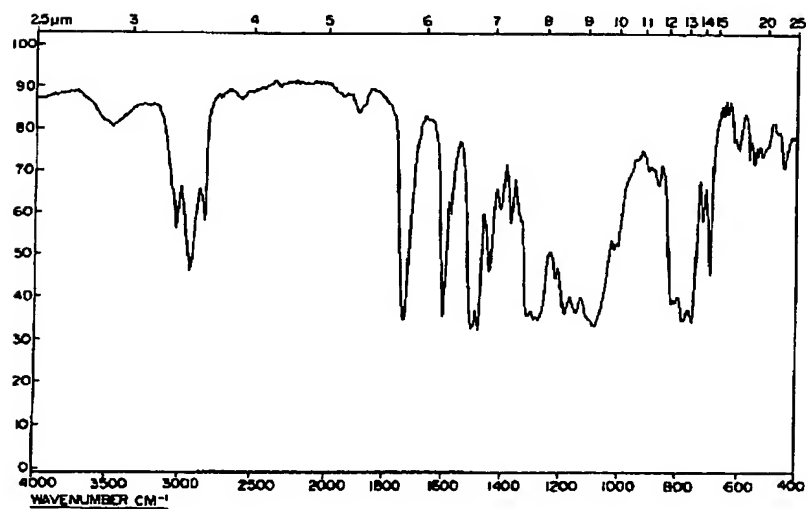
【図 7】



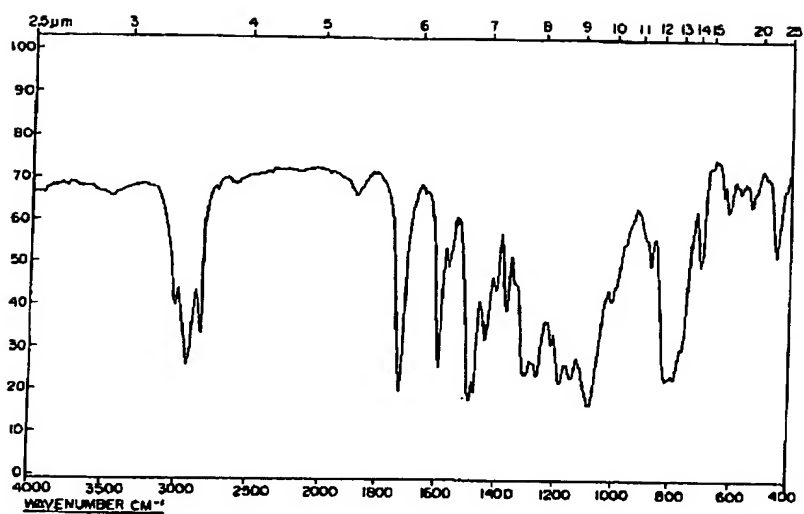
【図 8】



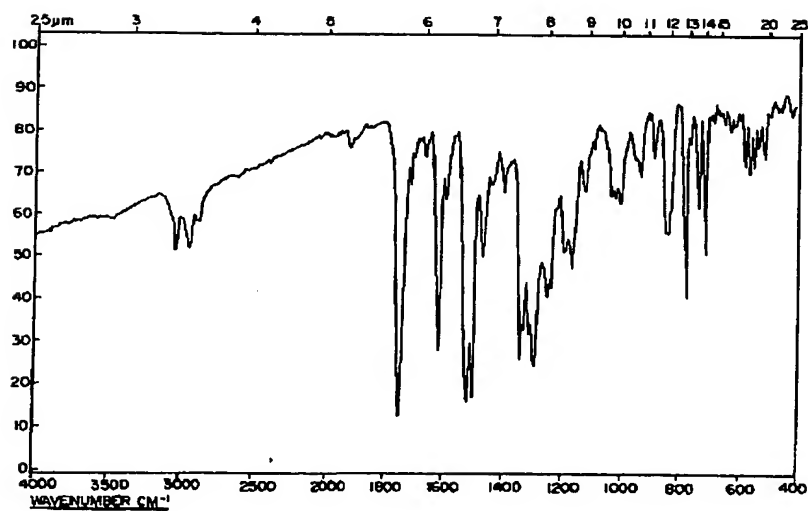
【図 9】



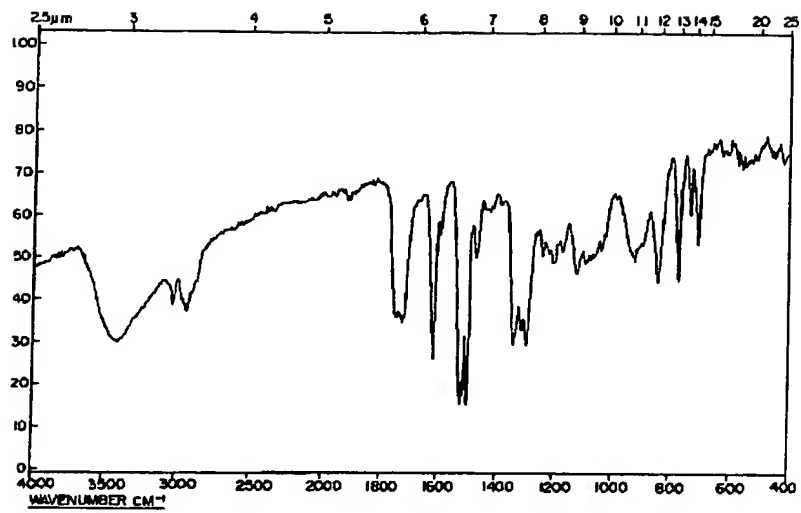
【図 10】



【図 11】



【図12】



ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

Patent Number: JP11038656
Publication date: 1999-02-12
Inventor(s): YAMADA WATARU; NUKADA KATSUMI; IWASAKI MASAHIRO
Applicant(s): FUJI XEROX CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11038656
Application Number: JP19970190236 19970715
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G5/06; G03G5/06; G03G5/05; G03G5/05
EC Classification:
Equivalents: JP3264218B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor having enhanced mechanical strength, high sensitivity and good resistance to circumstantial changes by using a compound superior in solubility, film-forming property and compatibility and forming a strong film.
SOLUTION: This photoreceptor provided with plural layers contains in one of the layers at least one kind of fluorine compound, if necessary and at least one kind of compound represented by the formula, in which each of Ar1 -Ar4 is, independently, an aryl group, and Ar5 is an aryl or arylene group; X is a group of -Y-Si(R1)(3-a)O(R2)a; R1 is an H atom or an alkyl or aryl group; R2 is an H atom or an alkyl or trialkylsilyl group; (a) is 1, 2, or 3; Y is a divalent group excluding the ones having an H atom linking directly to a hetero atom, for example, -CONH- and -NH-; and (k) is 0 or 1.

Data supplied from the esp@cenet database - I2